



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>

RS

1

1086

22.4

v. 1-2

JOURNAL
DE PHARMACIE
ET DE CHIMIE.

QUATRIÈME SÉRIE.

TOME PREMIER.

Paris. — Imprimé par E. THUNOT et C^e, 26, rue Racine.

72694

JOURNAL
DE
PHARMACIE ET DE CHIMIE

PAR

M. Howard
899
1/2 baran
modèle

DULLAY, BUSSY, HENRY, F. BOUDET, CAP,
ARLARD, FREMY, GUIBOURT, BUIGNET, GOBLEY,
LÉON SOUBEIRAN ET POGGIALE,

CONTENANT

DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS,
DE LA REVUE MÉDICALE

Par M. le Docteur VIGLA,

ET

UNE REVUE DE TRAVAUX CHIMIQUES PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,
PAR M. J. NICKLÈS.

CORRESPONDANTS :

DURAND, à Philadelphie.
GIRARDIN, à Lille.
MORIN, à Genève.
SOBERO, à Turin.

G. CALVERT, à Manchester.
J. LIEBIG, à Giessen.
VOGEL, à Munich.
REDWOOD, à Londres.

MALAGUTI, à Rennes.
PERSOZ, à Paris.
DE VRIJ, à Batavia.
CHRISTISON, à Edimbourg.

Quatrième série.

TOME PREMIER.

PARIS,
VICTOR MASSON ET FILS,
PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE.

1865

JOURNAL DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

Avis relatif à la quatrième série.

Fondé en 1809 sous le nom de *Bulletin de Pharmacie*, le Journal de Pharmacie et de Chimie forme, depuis sa fondation, trois séries importantes.

La quatrième série qui commence avec l'année 1865, se trouvera marquée par de notables améliorations : le caractère sera entièrement neuf ; le papier sera plus blanc ; le tirage aura lieu par feuilles de seize pages au lieu de trente-deux ; en un mot, la partie matérielle sera plus en rapport avec le luxe des publications modernes.

De son côté, la rédaction ne négligera rien pour tenir les lecteurs au courant de tout ce qui se publie de nouveau sur la pharmacie et les sciences qui s'y rattachent. En dehors des mémoires originaux qui ont toujours formé l'élément le plus considérable du journal, elle donnera, comme par le passé, un résumé des travaux de l'Académie des sciences et de l'Académie impériale de médecine ; un compte rendu des séances de la Société de pharmacie de Paris ; une revue médicale et une revue étrangère, confiée l'une et l'autre à des collaborateurs pleins de savoir et de zèle. Enfin, elle placera sous les yeux du lecteur le tableau fidèle et complet du mouvement qui s'accomplit dans le domaine de la chimie et de la pharmacie.

NOTA. — Les articles de fonds et les mémoires originaux publiés dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie* restent la propriété de l'éditeur ; la reproduction intégrale en est formellement interdite.

Compte rendu des travaux de la Société de pharmacie;

Par M. H. BUIGNET, secrétaire général.

Lû à la Séance solennelle de rentrée, le 9 novembre 1864.

Messieurs,

Par une faveur dont elle a lieu d'être fière, la Société de pharmacie est admise à vous présenter, chaque année, le compte rendu de ses travaux. Heureuse d'assister à cette séance solennelle, elle aime à vous entretenir de ce qu'elle a fait en vue du progrès de notre art : non qu'elle veuille se parer devant vous d'un vain titre de gloire, mais pour montrer que, fidèle au but de son institution, elle marche toujours avec le même zèle dans la voie honorable qui lui a été tracée par ses fondateurs.

La pharmacie, vous le savez, repose sur des connaissances extrêmement variées. Par la chimie, elle pénètre dans la composition intime des corps; elle en dissocie les éléments, rejette les uns, isole ou réunit les autres, et s'approprie ainsi les merveilles de l'analyse pour les faire tourner au profit de notre profession. Par la physique et par ses ingénieux procédés, elle parvient à résoudre les questions les plus délicates, soit qu'elle ait à vérifier la pureté ou l'identité de certains corps, soit qu'il s'agisse de constater la nature ou la proportion de certains autres. A l'aide de la toxicologie, elle va chercher les substances vénéneuses jusque dans les derniers replis de l'organisme, et peut ainsi prêter à la justice un précieux concours dans les cas d'empoisonnement. Enfin, par l'histoire naturelle, elle acquiert non-seulement le signalement exact des substances qu'elle emploie, mais les notions les plus précises sur leur origine, sur leur nature et sur leurs véritables caractères.

En s'appuyant sur chacune de ces sciences, notre profession doit en suivre le progrès, et se maintenir sans cesse à leur niveau. C'est vers ce but que la Société de pharmacie a constamment dirigé ses efforts, et c'est pour contribuer elle-même au

progrès des sciences qu'elle accomplit chaque année les travaux dont il m'est donné de vous rendre compte. Permettez donc que je résume devant vous ceux qui se rapportent à l'année écoulée, en commençant par la chimie, qui a toujours été la science de prédilection du pharmacien.

Dans une thèse soutenue devant la Faculté des sciences pour obtenir le grade de docteur, M. Baudrimont a consigné l'ensemble de ses recherches sur les chlorures et les bromures de phosphore, composés qui offrent aujourd'hui un très-haut degré d'intérêt, et qui sont devenus, dans ces derniers temps, l'origine d'un grand nombre de découvertes. Ce travail considérable a eu pour résultat de mettre en évidence quelques points saillants de l'histoire de ces composés, et de faire connaître plusieurs combinaisons nouvelles, parfaitement définies.

Notre collègue M. Lebaigue, en étudiant deux réactions déjà signalées, a pu nous donner de précieux renseignements sur leur véritable nature.

L'action que l'iode exerce sur les sulfures alcalins avait conduit quelques chimistes à admettre l'existence d'un iodure de soufre soluble, ou plutôt d'un iodose, dans lequel l'acide et la base auraient l'iode pour élément électronégatif commun. L'existence d'un pareil composé, en le supposant indestructible par un excès d'iode, était de nature à porter le trouble dans les essais sulfhydrométriques ordinaires. L'étude des faits a montré que ce prétendu composé était un simple mélange de polysulfure et d'iodure alcalin, et que l'exactitude du procédé de M. Dupasquier n'en pouvait recevoir aucune atteinte.

L'autre communication de M. Lebaigue a porté sur les propriétés remarquables que présente le citrate d'ammoniaque comme agent de dissolution d'un grand nombre de composés. Déjà John Spiller avait annoncé qu'en présence du citrate de soude, les réactions si caractéristiques de la baryte, de la chaux et de beaucoup d'autres corps ne pouvaient plus être obtenues. La propriété de dissoudre les composés les plus insolubles de la chimie semblait donc appartenir, d'une manière générale, à tous les citrates alcalins. Mais tandis que le chimiste anglais attribuait au citrate de soude la propriété de se combiner directement au sel insoluble, et de former avec lui un composé de na-

ture complexe, M. Lebaigue, au contraire, ramenant la théorie à un simple échange d'acides et de bases, attribue le phénomène observé à la grande tendance qu'ont les citrates doubles à se produire, et à la solubilité qu'ils présentent dans les conditions de l'expérience.

Parmi les composés nouveaux dont s'est enrichie la chimie minérale, un des plus remarquables est celui qui nous a été signalé par MM. Millon et Commaille dans la suite de leurs recherches sur le cuivre. En traitant le bichlorure de platine par le protochlorure de cuivre ammoniacal, ces deux chimistes ont obtenu des cristaux parfaitement définis, dont la composition se trouve représentée par $1/2$ équivalent de chacun des deux métaux pour 1 équivalent de chlore et 1 équivalent d'ammoniaque. C'est le premier exemple d'un chlorure ammoniacal bimétallique, et il est digne de remarque que les réactions du cuivre et du platine s'y trouvent également dissimulées.

Si l'affinité qui existe entre les corps peut ainsi produire des combinaisons excessivement variées, il est des cas où elle se révèle par des signes manifestes sans donner lieu, en apparence au moins, à des composés nouveaux. Nous en avons signalé un curieux exemple, M. Bussy et moi, dans nos recherches sur l'acide cyanhydrique.

En présence de l'eau, l'acide cyanhydrique et le bichlorure de mercure exercent l'un sur l'autre une action énergique : cette action se trahit par la dissolution immédiate du sel, par l'élévation de température au moment du mélange, et par le retard apporté dans le point d'ébullition du liquide. Cependant l'expérience montre que l'affinité qui s'exerce en pareil cas est une pure affinité de solution, et qu'elle ne donne lieu à aucune combinaison chimique définie. Nous avons mis cette observation à profit dans la préparation de l'acide cyanhydrique anhydre par le procédé de Gay-Lussac, et nous sommes parvenus, par une modification des plus simples, à obtenir la presque totalité de l'acide indiqué par la théorie.

Dans ses rapports avec le règne organique, la chimie a été l'objet de plusieurs communications intéressantes.

Notre collègue M. Berthelot est venu exposer devant nous les

méthodes générales par lesquelles on peut aujourd'hui fabriquer les matières organiques au moyen des éléments qui les constituent. La Société a écouté avec le plus vif intérêt le récit de ces synthèses remarquables où l'art parvient à imiter la nature, non-seulement dans les composés qu'elle forme, mais dans les procédés qu'elle emploie pour les produire.

Elle a accueilli avec la même faveur une autre communication relative aux éthers de nature diverse que renferment les eaux-de-vie et les vinaigres, et à la présence desquels ils doivent ce qu'on appelle communément leur *bouquet*. La proportion de ces éthers a été considérée jusqu'ici comme excessivement variable, et l'on n'a saisi aucun lien qui pût la rattacher à la nature propre du liquide. Par une suite d'expériences sur ce sujet, M. Berthelot a été amené à reconnaître que la quantité d'acide qui s'éthérifie dans un alcool, au bout d'un temps très-long, est une fraction à peu près constante de celle qui reste à l'état de liberté. Cette fraction varie, sans doute, selon la nature plus ou moins alcoolique du liquide, mais elle s'arrête toujours au même terme pour le même degré de spirituosité. Ce principe de l'équilibre d'éthérification, qui s'applique aux eaux-de-vie comme aux vinaigres, jette un nouveau jour sur la constitution intime de ces liquides et sur les changements que le temps apporte dans leurs qualités particulières.

Plusieurs plantes ont été examinées au point de vue chimique, et ont fourni des résultats qui méritent d'être rapportés.

Un de nos correspondants, M. Hétet, professeur de botanique à Toulon, frappé de l'odeur particulière exhalée par le *cotyledon umbilicus*, a cru devoir faire l'analyse de ce végétal, et y a trouvé de la triméthylamine. Cette substance, confondue d'abord avec son isomère, la propylamine, a été signalée déjà dans beaucoup de végétaux. Winckler en a reconnu la présence dans le seigle ergoté; Dessaignes dans le *chenopodium vulvaria*; Wertheim l'a trouvée dans la saumure de harengs, et l'on sait qu'elle se rencontre dans les fleurs de divers *cratægus* et dans l'huile de foie de morue. Sa présence dans le *cotyledon umbilicus* coïncide avec celle de l'ammoniaque et d'une proportion assez notable de nitre. Elle explique jusqu'à un certain point l'action d'une substance que l'on a regardée longtemps

comme inerte, et qu'on emploie depuis peu avec succès contre l'épilepsie.

Dans les fleurs du *satyrium hircinum*, plante qui présente, comme on sait, une odeur de bouc très-prononcée, M. Chautard a pu constater la présence de l'acide caproïque en même temps que celle de plusieurs autres acides de la série homologue $C^{12}H^{24}O^4$. Ce dernier fait est digne de remarque, et je le signale d'autant plus volontiers qu'il a été confirmé, séance tenante, par une communication de M. Béchamp sur le *ginkgo du Japon*.

Les fruits de ginkgo répandent une odeur qui rappelle à la fois l'acide butyrique et l'acide valérianique. Or, en analysant la pulpe de ces fruits, M. Béchamp a effectivement reconnu la présence de ces deux acides; mais en poussant plus loin l'analyse, il a pu constater celle, en proportion très-notable, des acides acétique et formique. Et si, comme il a cru l'entrevoir, l'acide propionique devait figurer lui même parmi les éléments de la pulpe, tous les acides de la série homologue se trouveraient réunis dans les drupes du ginkgo.

Cette communication n'est pas la seule que nous ait faite notre correspondant de Montpellier.

Les modifications que les moisissures font naître dans les milieux où elles se développent ont été de sa part l'objet d'une étude particulière. Il nous a présenté les expériences dans lesquelles leur influence devient surtout manifeste, et celles qui démontrent que la créosote et les huiles essentielles peuvent prévenir la fermentation putride, mais non pas l'arrêter quand elle est une fois commencée.

Enfin, dans une troisième communication, notre savant collègue nous a exposé ses vues sur la fermentation alcoolique qui ne serait autre chose, selon lui, que l'ensemble des phénomènes physiologiques accomplis par un être organisé qui se développe. L'alcool, que l'on regarde généralement comme un produit de dédoublement du sucre, serait en réalité un produit d'excrétion rejeté par la levûre de bière, dérivant par conséquent de cette levûre elle-même et non des matériaux organiques qu'elle se serait assimilés. Il ne nous appartient pas de juger une semblable théorie qui n'est appuyée encore que sur un très-petit nombre d'expériences : l'avenir montrera si les vues ingénieuses de

M. Béchamp sont l'expression vraie de ce qui se passe dans la fermentation alcoolique.

Les travaux en physique ont été nombreux et importants.

M. Roussin nous a fait connaître un procédé photométrique fondé sur l'action que la lumière exerce à l'égard d'un mélange de nitroprussiate de soude et de perchlorure de fer. A peine un pareil mélange est-il exposé aux rayons lumineux, qu'on le voit se troubler et déposer du bleu de Prusse. Pour connaître la quantité du dépôt, et par suite l'intensité de lumière à laquelle il correspond, **M. Roussin** a eu l'idée de prendre la densité du liquide avant et après l'insolation. Il faut, sans doute, un densimètre d'une grande sensibilité; mais à cette condition, il a reconnu que les indications fournies sont à la fois comparables et exactes.

L'étude que j'ai faite, en commun avec **M. Bussy**, des propriétés physiques de l'acide cyanhydrique, nous a conduits à quelques résultats intéressants touchant le mélange de l'acide cyanhydrique et de l'eau. Les deux liquides sont, comme on sait, miscibles en toutes proportions, et il est facile de reconnaître qu'ils ont l'un pour l'autre une certaine affinité. Cependant on observe, au moment de leur mélange, un abaissement de température considérable, qui peut aller jusqu'à 10 degrés quand les proportions sont convenablement choisies.

Nous avons reconnu depuis que cet abaissement de température n'est pas un fait isolé, exclusivement applicable au cas de l'acide cyanhydrique et de l'eau, mais qu'il peut s'observer dans un grand nombre de mélanges formés par des liquides susceptibles de se dissoudre en toutes proportions, sans agir énergiquement les uns sur les autres. Nous avons admis que l'effet thermométrique observé en pareil cas n'est jamais un effet simple, mais qu'il résulte toujours de deux causes agissant simultanément et en sens opposé. Et comme nous avons reconnu que l'énergie relative de ces deux causes varie, dans un même mélange, suivant la proportion des deux liquides qui le constituent, nous avons pu exalter ou affaiblir le résultat de l'expérience au point de changer complètement le sens de l'effet thermométrique observé. C'est ainsi qu'avec l'alcool et le chloroforme nous avons pu produire à volonté de la chaleur ou du froid,

en faisant simplement varier la proportion des liquides en présence.

Parmi les propriétés physiques des alcaloïdes, une des plus remarquables et des plus faciles à apprécier est celle qu'ils possèdent de dévier le plan de polarisation de la lumière, et qui constitue ce que l'on appelle leur pouvoir rotatoire. C'est un caractère important, mais qui ne peut avoir sa valeur qu'autant qu'il est établi sur une substance d'une pureté irréprochable. La difficulté qu'on a éprouvée jusqu'ici à obtenir de la quinine absolument pure explique les différences qu'elle a présentées dans l'observation de ses propriétés optiques. Un de nos correspondants, M. de Vry, ayant préparé, de concert avec M. Alluard, une quantité assez considérable du sel d'iodoquinine découvert par Hérath, a obtenu, par cette voie, de la quinine qu'il regarde comme chimiquement pure; et le pouvoir rotatoire, déterminé avec soin, s'est trouvé notablement supérieur à celui qu'on attribue généralement à cette substance.

MM. de Vry et Alluard ont, d'ailleurs, confirmé cette observation importante que le pouvoir rotatoire se trouve accru par la solution dans les acides.

L'exposé d'une nouvelle méthode propre au dosage de l'éther sulfurique nous a été présenté par MM. Regnault et Adrian. Après avoir montré combien sont imparfaits les essais que l'on pratique ordinairement pour juger la richesse d'un éther, nos deux collègues font remarquer avec juste raison que cette richesse ne peut être évaluée par une seule détermination aréométrique, si exacte qu'on la suppose. Les variations de densité dépendant de trois éléments, l'eau, l'alcool, l'éther, il peut arriver que le même titre soit fourni par des éthers ayant, en réalité, une composition très-différente. Aussi le procédé nouveau comprend-il deux déterminations aréométriques, l'une relative au liquide complexe qu'il s'agit d'apprécier, l'autre relative à ce même liquide, après qu'il a subi l'influence déshydratante du carbonate de potasse bien desséché. L'expérience montre que, dans ce dernier cas, le liquide, quelle que soit sa composition initiale, est toujours ramené à l'état d'un mélange d'éther pur et d'alcool à 98 centésimaux. La question se réduit donc à faire pour les divers mélanges de ces deux liquides, ce que Gay Lussac fit autre-

fois, avec tant de succès, pour les mélanges en proportions variables d'alcool et d'eau. C'était là une tâche considérable : les auteurs n'ont pas hésité à l'accomplir en y apportant les soins les plus minutieux ; et, par une heureuse combinaison des données fournies par l'expérience, ils sont parvenus à construire une table générale qui permet de calculer très-simplement et avec une grande exactitude les proportions d'éther pur, d'alcool et d'eau contenues dans un mélange quelconque de ces trois liquides.

Les travaux qui ont eu la toxicologie pour objet se rapportent presque tous à une même substance à laquelle un procès célèbre est venu donner un vif intérêt d'actualité. Les deux premières communications qui nous aient été faites sur la *digitaline* sont dues à MM. Lefort et Grandeau. Nos deux collègues sont arrivés séparément à la même conclusion, savoir que la digitaline se prête très-bien à la dialyse, et qu'on peut facilement, par cette voie, la séparer des matières animales dans les cas d'empoisonnement. M. Lefort nous a appris, en outre, que la digitaline d'Allemagne diffère à beaucoup d'égards de la digitaline française, notamment par sa solubilité facile et complète dans l'eau. Tous deux enfin ont signalé un nouveau caractère de cette substance : M. Grandeau, dans la couleur qu'elle prend sous l'action successive de l'acide sulfurique et des vapeurs de brome ; M. Lefort, dans l'odeur qu'elle répand sous l'influence du gaz chlorhydrique.

La séparation de la digitaline par la voie de la dialyse est, sans doute, un fait bon à signaler ; mais nous ne devons pas nous faire illusion sur les services que cette nouvelle méthode est appelée à rendre dans la recherche des poisons. Outre qu'il n'existe aucun corps qui soit absolument dépourvu de la propriété de traverser le diaphragme, l'expérience montre, comme l'a fait remarquer M. Gaultier de Claubry, qu'il en est un grand nombre qui la traversent très-facilement, sans appartenir à la classe des cristalloïdes proprement dits. Il ne faut pas perdre de vue, d'ailleurs, que la séparation qui s'effectue, en pareil cas, n'est jamais absolue et complète, mais qu'elle a lieu proportionnellement à la masse des deux liquides séparés par le dialyseur.

Ces remarques sont pleinement confirmées par les résultats

d'expériences qui nous ont été présentées sur le même sujet par MM. Bouis et Baudrimont. C'est en vain qu'on voudrait appliquer la dialyse à la recherche d'un sel de mercure engagé dans des matières albumineuses, ou à celle de l'acide arsénieux engagé dans des corps gras. La propriété que possède une substance de traverser le diaphragme se trouve donc singulièrement modifiée par la nature même des matières qui l'accompagnent, et les avantages du nouveau procédé se trouvent ainsi beaucoup plus restreints qu'on ne l'avait d'abord supposé.

L'existence de deux digitalines, l'une soluble, l'autre insoluble, montre combien il règne encore d'incertitude sur la véritable nature de cette substance, et combien la médecine doit se montrer réservée dans l'emploi qu'elle en peut faire. J'en pourrais dire autant de l'*aconitine*, qui a été, de la part de M. Ernest Hottot, l'objet d'une étude particulière et approfondie. Il existe dans la racine d'aconit deux matières distinctes, jouissant, à des degrés différents, des propriétés physiologiques de cette substance, l'une amorphe et pulvérulente; l'autre cristallisée et parfaitement définie. Toutes deux déterminent les mêmes symptômes sur l'économie; mais, contrairement à ce qu'on aurait pu penser, c'est la première qui est, de beaucoup, la plus active. N'est-ce pas là un fait digne de fixer l'attention des praticiens, et n'y a-t-il pas, dans cette variabilité d'action, un utile enseignement pour l'emploi thérapeutique de l'*aconitine*?

Si j'aborde maintenant les travaux qui se rapportent à la pharmacie proprement dite, je me trouve en présence de mémoires très-nombreux, que je vais essayer de résumer succinctement.

Dans un rapport complémentaire sur les eaux distillées, M. Marais a continué les études si nombreuses qu'il avait précédemment entreprises sur la végétation du laurier-cerise. C'est par centaines qu'il faut compter les expériences exécutées par notre collègue. L'influence des diverses saisons de l'année, la nature du terrain, l'âge des arbustes, l'exposition au soleil ou à l'ombre, sont autant de circonstances que l'auteur a su très-nettement apprécier, en suivant toujours, à l'aide du réactif, les proportions d'acide cyanhydrique et d'essence correspondant à chacune d'elles.

Parmi les préparations pharmaceutiques dont l'opium est la base, il en est une que la thérapeutique emploie depuis longtemps sous le nom de *goutte noire*, ou *black drop*. Les formules les plus diverses ont été publiées sur la composition de ce médicament qui est extrêmement actif, et qui, par cette raison même, devrait plus qu'aucun autre présenter une constante uniformité d'action. En appelant sur ce point la sérieuse attention des praticiens, notre collègue, M. Mayet, a proposé une formule rationnelle dont toutes les conditions ont été soigneusement étudiées, et dont le grand avantage, si elle était admise, serait de régulariser l'action de ce médicament, et de rendre invariable la proportion du principe actif qu'il renferme.

A la suite d'observations présentées par le même membre, sur un sirop qui se vend journellement sous le nom de *sirop de quinquina ferrugineux*, des expériences très-nombreuses et très-soignées ont été faites sur l'association du fer et du quinquina dans les vins et les sirops. M. Lefort, rapporteur de la commission nommée à cet effet, a montré qu'en ce qui concerne les vins, les deux principes du fer et du quinquina étaient toujours incompatibles, et que, même en opérant dans les conditions les plus variées, on ne pouvait paralyser l'action chimique qui s'exerce entre eux. Mais à l'égard des sirops, notre collègue nous a fait connaître une formule de préparation qui permet d'associer les deux principes sans donner lieu à aucune réaction apparente. Il suffit de remplacer le sirop de quinquina préparé à l'eau par le sirop de quinquina préparé au vin de Malaga, et d'adopter, comme préparation de fer, le pyrophosphate citro-ammoniacal. M. Lefort a donné l'explication de ce fait en apparence singulier, et il a réglé les conditions à observer pour obtenir ce médicament, qui paraît destiné à devenir une préparation usuelle.

Un point très-important dans les opérations de la pharmacie, est de savoir employer le véhicule le plus convenable pour l'objet qu'on se propose. M. Mortreux nous en a donné une nouvelle preuve dans son travail, bien conçu d'ailleurs, sur le traitement des cantharides et sur l'extraction de la *cantharidine*. L'éther, que l'on emploie habituellement comme véhicule extracteur, a l'inconvénient d'entraîner, en même temps que le

principe actif qu'il s'agit d'isoler, une quantité de matière grasse dont on ne le sépare ensuite qu'avec beaucoup de peine. Il en est de même du chloroforme substitué à l'éther. Mais il est un autre liquide, le sulfure de carbone, qui, selon l'observation de notre collègue, dissout la matière grasse, sans toucher à la cantharidine. Il devient donc possible, par l'emploi successif de l'éther et du sulfure de carbone, d'obtenir très-rapidement, et avec une précision suffisante pour en faire un mode d'essai quantitatif, toute la cantharidine contenue dans un poids donné de cantharides. C'est là une observation importante, car elle permet de vérifier très-rapidement la qualité d'un médicament qui n'est que trop souvent falsifié ou altéré dans le commerce.

M. Rabourdin nous a transmis des résultats d'expérience qui montrent la circonspection qu'on doit apporter dans l'emploi de certains réactifs. Le prussiate de potasse, renfermant en lui-même le corps dont il doit décèler la présence, peut faire illusion dans une foule de circonstances, et indiquer le fer dans des médicaments qui ne le contiennent pas. C'est ce qui est arrivé pour l'huile de protoïodure de fer, qu'on avait regardée jusqu'ici comme contenant ce métal en proportion très-notable, et qui s'est trouvée n'en contenir aucune trace, d'après les épreuves analytiques auxquelles a cru devoir la soumettre notre correspondant d'Orléans.

Les perfectionnements apportés dans nos méthodes d'analyse sembleraient devoir arrêter le développement de la *fraude*. Cependant on nous a signalé, cette année encore, de nouveaux exemples de ses coupables manœuvres. Ici, c'est un sel jaune que l'on mêle au beurre pour lui donner une meilleure apparence : M. Poggiale reconnaît que ce sel jaune est du chromate de plomb. Là, ce sont des filets d'étamines que l'on teint artificiellement, et que l'on mêle au safran pour augmenter son poids : M. Guibourt reconnaît que ce sont les étamines d'un crocus, probablement du *crocus vernus*, et que leur proportion s'élève à 30 pour 100 du poids du safran. Ailleurs, c'est une nouvelle espèce de faux jalap que l'on substitue au jalap officinal, et qui ne contient guère que un centième et demi de résine. Ailleurs encore, ce sont des quinquinas de mauvaise apparence que l'on immerge dans l'eau ammoniacale pour

leur donner l'apparence de quinquinas rouges de bonne qualité : fraude déjà ancienne, mais qui, d'après les observations de M. Jolly, se pratiquerait aujourd'hui sur une large échelle.

A l'occasion du tapioca ordinaire que l'on falsifie si souvent avec le tapioca indigène, M. Marchand nous a fait connaître un mode d'essai qu'il pratique à l'aide de l'iode, et qui ajoute un contrôle précieux aux indications fournies, soit par l'examen microscopique, soit par le traitement à l'aide de l'acide sulfurique.

En ce qui touche les eaux minérales et potables qui sont encore une dépendance de la pharmacie, j'ai à vous faire connaître quelques communications qui ne sont pas sans intérêt.

Notre collègue, M. Robinet, auquel l'hydrologie est redevable de tant de travaux, ne s'est pas borné, cette année, à nous communiquer des analyses hydrotimétriques sur les eaux de plusieurs localités, et des résultats curieux sur la glace de l'eau de mer : il nous a lu un mémoire très-étendu sur le dosage des gaz dans les eaux potables. Le nouvel appareil qu'il a imaginé pour cet objet est un eudiomètre de construction simple, qu'il a fait fonctionner sous les yeux de la Société, et qui permet, en effet, d'obtenir rapidement les résultats de l'expérience. M. Robinet a étudié avec soin toutes les conditions qui pouvaient en assurer l'exactitude ; et, en opérant sur des eaux recueillies à une température connue, il a trouvé des quantités de gaz qui s'accordent sensiblement avec les nombres théoriques calculés d'après les coefficients de Bunsen.

Parmi les eaux minérales qui ont été l'objet de nouvelles analyses, nous devons citer celles de Galtier, à Cransac, que M. Lefort range dans la classe des eaux ferrugineuses sulfatées, et celles de Dinan, que M. Malaguti propose de ranger dans la catégorie des eaux ferroalcalines. Cette seconde analyse a été, pour notre savant correspondant de Rennes, l'occasion de signaler un fait scientifique nouveau, à savoir que le fer qui existe tout entier à l'état de sesquioxyde dans le dépôt de l'eau minérale de Dinan, exerce une action manifeste sur l'aimant, dès qu'il a été déshydraté par la calcination.

MM. Calloud et Cuzent, tous deux correspondants de la Société, nous ont également transmis des analyses d'eaux minérales ; le

premier sur l'eau de la Bauche, le second sur l'eau thermominérale de la ravine chaude du Lamentin.

Notre correspondant de Toulouse, M. Filhol, auquel la méthode sulfhydrométrique de Dupasquier doit déjà de nombreux perfectionnements, a montré, par des expériences très-nettes, que le véhicule employé dans la préparation de la liqueur normale exerce une influence très-marquée sur les résultats du dosage. La production de l'iodoforme, dans le cas d'une solution alcoolique d'iode, apporte une perturbation qui n'a pas lieu dans le cas d'une solution aqueuse : d'où résulte la nécessité d'employer désormais une seule et même liqueur pour l'essai des eaux sulfureuses.

D'autres communications nous ont encore été faites concernant la pharmacie pratique :

M. Amédée Vée a indiqué, pour la préparation des pilules au nitrate d'argent, un mode opératoire qui exclut toute matière organique, et qui admet comme excipient la silice pure, provenant de la décomposition des silicates par les acides.

M. Viel, pharmacien à Tours, nous a présenté divers instruments applicables aux usages de la pharmacie, parmi lesquels un grand appareil propre à capsuler les liquides, que l'auteur a fait fonctionner devant nous.

M. Berjot, de Caen, nous a communiqué les nouvelles observations qu'il a faites avec M. Halbicque sur l'action de l'éther à divers degrés de concentration dans les essais de quinine.

Pour terminer cette revue des travaux de la Société, il me reste à vous parler de ceux qui se rapportent à l'histoire naturelle.

Cette année, comme les années précédentes, M. Stanislas Martin nous a présenté à chacune de nos séances une foule de substances et de produits variés, venus, pour la plupart, des contrées les plus éloignées du globe : ainsi diverses espèces de *chardons* provenant de Buénos Ayres ; une terre comestible de l'Inde ; des échantillons de fèves et d'huile de *carapa touloucouna* ; plusieurs sortes de *coléoptères*, notamment le *mylabris puncta* de couleur jaune, et le *mylabris pustulata* de couleur rouge.

Notre savant collègue M. Chatin nous a communiqué les résultats d'un travail considérable, que l'on peut regarder, dans son ensemble, comme un essai de la statistique du sucre dans le

règne végétal. Les dosages de sucre, effectués en très-grand nombre et par la méthode de la fermentation, ont porté non-seulement sur les diverses plantes d'une même famille, mais aussi sur les divers organes d'une même plante. Il était presumable que les analogies botaniques entraîneraient des analogies chimiques correspondantes : c'est en effet ce que l'expérience a vérifié dans un grand nombre de cas. Mais, en comparant les diverses familles à ce point de vue, M. Chatin a reconnu que les unes étaient homogènes au point de vue de la richesse saccharine, tandis que les autres étaient hétérogènes, c'est-à-dire formées de genres notablement différents, quant à la proportion du sucre qui s'y trouvait contenue. M. Chatin a, en outre, observé que les familles les plus naturelles ne sont pas toujours les plus homogènes au point de vue de la richesse saccharine. Ai-je besoin de faire ressortir l'intérêt que ces résultats présentent au point de vue de la physiologie végétale ?

La découverte imprévue du soufre parmi les éléments constituants du succin, est venu jeter un nouveau jour sur l'origine de cette substance, en même temps qu'elle a fourni un nouveau caractère pour en apprécier la nature. M. Baudrimont, auquel est due cette constatation, a trouvé que la proportion de soufre s'élevait à $\frac{1}{100}$ environ dans le succin transparent, et à $\frac{1}{100}$ dans le succin opaque. Sa présence constante, malgré la diversité des gisements, l'état où il se trouve dans le succin, et qui semble en faire une partie intégrante de la molécule organique, ont porté M. Baudrimont à admettre que ce soufre provenait des végétaux succinifères eux-mêmes, qui avaient contenu des principes sulfurés, comme cela se remarque aujourd'hui dans la plupart des crucifères, dans la tribu des alliées, et surtout dans quelques gommes-résines des ombellifères. Quoi qu'il en soit, la présence du soufre constitue, pour le succin, un caractère nouveau qui n'est pas sans importance, car on ne le retrouve dans aucun des produits qui se rapprochent du succin par l'aspect, comme la résine copal ou celle de Dammar.

Notre nouveau correspondant de Londres, M. Daniel Hanbury, nous a transmis des détails circonstanciés sur l'origine, restée jusqu'ici inconnue, d'une espèce de casse que l'on rencontre quelquefois dans le commerce sous le nom de *petite casse*

d'Amérique. Cette casse serait produite par le *cassia moschata* de Humboldt, Bonpland et Kunth. M. Hanbury s'est attaché à donner les caractères de ce genre incomplètement décrit dans le *Nova genera et species*, et il fait remarquer que le goût musqué n'est pas assez prononcé pour justifier le nom de *moschata* donné à l'espèce dont il s'agit.

Enfin, en nous rendant compte tout récemment de l'exposition internationale qui a eu lieu à Bayonne, M. Réveil nous a présenté divers échantillons de matière médicale provenant de cette exposition, notamment l'ergot de riz, caractérisé par sa forme allongée, recourbée en croissant; et une racine de polygalée du genre *moninia*, qui renferme une substance résineuse, amère, dont les propriétés présentent quelque analogie avec celles de la saponine.

Tel est, Messieurs, le résumé des travaux de la Société de pharmacie, pendant l'année 1864. Je serais incomplet, cependant, si je n'ajoutais qu'en dehors de ses préoccupations scientifiques habituelles, elle a poursuivi et terminé la tâche qu'elle avait commencée l'année dernière, et qui lui était imposée par la confiance que les sociétés des départements avaient placée en elle. Je ne veux point entrer dans le détail de ces travaux, qui se rattachent à des questions d'intérêt professionnel. Je me bornerai à dire que ces questions ont été traitées avec tout le développement qu'elles comportent dans le rapport longuement étudié qui nous a été présenté par notre président, M. Boudet, rapport dont la Société a adopté les conclusions.

Chaque année, nous avons la satisfaction de voir plusieurs de nos membres honorés de distinctions spéciales.

Notre collègue M. Lefort, qui s'est acquis une juste renommée par ses nombreux travaux sur la chimie hydrologique, a été nommé chevalier de la Légion d'honneur.

Deux de nos correspondants les plus distingués, MM. Béchamp de Montpellier, et Marchand de Fécamp, ont été couronnés à la suite du concours ouvert entre les sociétés savantes : le premier, pour ses recherches de chimie appliquée à la fabrication des vins; le second, pour ses observations météorologiques faites pendant la période décennale de 1853 à 1862.

Nous avons à nous féliciter aussi des résultats qu'a produits cette année le concours pour le prix des thèses. Je ne veux point anticiper sur le rapport que M. Ducom a bien voulu se charger de vous présenter à ce sujet; mais je puis dire au moins que les thèses soutenues ont été très-remarquables, et que deux concurrents surtout se sont élevés, chacun dans un genre d'études différent, à une hauteur qui sera rarement atteinte par les candidats.

Les ramifications de la Société s'étendant de plus en plus dans le monde savant, nous nous sommes vus forcés d'élargir nos cadres, et d'augmenter le nombre de nos correspondants pour le mettre en harmonie avec notre développement actuel. A la suite d'un rapport présenté par M. Dubail, la Société a révisé complètement ses statuts, et elle a inauguré son nouveau règlement par la nomination de nombreux correspondants nationaux et étrangers. Elle peut donc espérer, grâce aux nouveaux membres qu'elle s'est attachés comme auxiliaires de ses travaux, contribuer avec plus de succès encore au perfectionnement de l'art pharmaceutique, et au progrès des sciences qui s'y rapportent.

Mais hélas ! la Société de pharmacie, pas plus que les autres sociétés savantes, n'est à l'abri des coups de la destinée. Deux de ses membres résidants ont succombé dans le cours de l'année : l'un, M. Rogé, jeune pharmacien militaire qui était entré parmi nous, il y a deux ans à peine, et qui, dans ce court espace de temps, nous avait communiqué des observations très-curieuses et très-dignes d'intérêt; l'autre, M. Dublanc, un de nos plus anciens membres, que la Société avait appelé, en 1860, à l'honneur de la présider.

Mon objet n'est point de vous entretenir des nombreux travaux de M. Dublanc. Il suffit de lire ces travaux qui remontent à une époque déjà éloignée de nous, pour y reconnaître une grande sagacité d'esprit, et une excellente méthode d'observation. M. Dublanc prenait, d'ailleurs, un vif intérêt à toutes nos discussions scientifiques, et, jusque dans ces derniers temps, il fut un des plus exacts à nous apporter le tribut de ses lumières et de sa longue expérience. Permettez donc que je lui adresse un public hommage d'estime et de sympathiques regrets, au nom de la Société de pharmacie qu'il sut honorer par son caractère, comme par son dévouement.

Sur les éthers chloro et bromométalliques du thallium.

Par M. J. NIEMCEWICZ.

Présenté à l'Académie de Stanislas en février 1864, à l'Académie des sciences
le 21 mars 1864 (1).

J'ai fait voir il y a quelques années, que les chlorures et les bromures métalliques qui sont capables de former des chloro ou des bromo sels peuvent, comme de simples acides, se combiner avec l'éther et donner lieu à des composés définis renfermant, le plus souvent, plusieurs équivalents de celui-ci. La découverte du thallium, réalisée depuis, m'a fourni l'occasion de vérifier ce fait sur un métal nouveau dont rien, jusque-là, ne faisait prévoir l'existence. Le thallium nécessaire m'a été remis par M. Lamy.

Nous savons en effet par ce savant que ce métal forme entre autres, avec le chlore, un composé $\text{Cl}^3 \text{Tl}$, avec lequel on a obtenu depuis le chlorure double $\text{Cl}^3 \text{Tl}$, $3 (\text{Cl Az H}^4)$. Je viens de reconnaître que ce trichlorure ou acide chlorothallique est apte à s'unir avec plusieurs équivalents d'éther et à donner ainsi des éthers chlorométalliques partageant, en général, la propriété de ceux que j'ai fait précédemment connaître.

Lorsqu'on fait arriver un courant de chlore dans de l'éther surnageant du thallium ou mieux encore du protochlorure Cl Tl , la dissolution s'opère peu à peu, et bientôt le ballon ne contient plus qu'un liquide limpide, exempt de toute matière solide. Si l'on a employé de l'éther anhydre et en quantité suffisante, on remarque dans le ballon deux couches bien distinctes. C'est la couche inférieure qui contient le nouveau composé, associé, il est vrai, à des produits chlorés, dérivés par substitution. En cet état, il fume à l'air en émettant du gaz Cl H , et ne se dissout alors que faiblement dans l'éther et dans l'eau ; mais l'acide chlorhydrique l'y rend très-soluble. L'alcool le dissout aisément.

(1) Et plus complètement dans la *Revue des sociétés savantes*, t. V, p. 273 (du 15 avril 1864).

Il n'est pas volatil, mais se détruit au feu en laissant un résidu de chlorure de thallium et de charbon et en abandonnant du gaz chlorhydrique. On le purifie en le chauffant au bain-marie dans un courant de gaz carbonique sec. Le gaz qui se dégage alors entraîne des torrents d'acide chlorhydrique, en même temps qu'il abandonne des gouttelettes d'éther ainsi qu'un mélange de divers produits de substitution de ce corps, produits si bien étudiés, dans le temps, par M. Malaguti.

Le résidu constitue le composé cherché; en cet état, il est soluble dans l'éther et l'eau à la faveur d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique qu'il a fixée. Aussi est-il très-acide et fait-il effervescence avec les carbonates alcalins. Un excès de ceux-ci en sépare du $Tl O^2$ en poudre brune. Les alcalis fixes se comportent de même; l'ammoniaque n'agit pas en présence d'un excès de sel ammoniac; mais la réaction se manifeste dès qu'on étend d'eau; une addition de chlorhydrate d'ammoniaque en dissolution concentrée fait de nouveau disparaître le précipité. L'acide sulfureux détruit également cet éther en produisant du protochlorure de thallium.

Il se dissout dans les chlorures alcalins et forme avec eux des chlorothallates dont nous parlerons plus loin.

Chauffé avec un peu d'essence de térébenthine, il brunit et laisse précipiter du protochlorure de thallium.

Cet éther a donné à l'analyse les résultats suivants :

0^{re},780 ont donné :

$$CO^2 \ 0,219 = 0,0597 C = 7,65 p. \ 100,$$

$$HO \ 0,378 = 0,042 H = 5,38 p. \ 100.$$

1^{re},36 ont fourni, après élimination du thallium au moyen du zinc, Cl Ag, avec des traces de Cl Tl.

$$1,360 = 0,223 = 23,60 p. \ 100 Cl.$$

Ces résultats s'accordent avec la formule



qui exige

$$Cl^2 = 23,27,$$

$$C^2 = 7,86,$$

$$H = 5,24.$$

Des composés analogues ont été obtenus avec d'autres éthers;

j'en ai réalisé aussi avec les alcools méthylique et amylique. Ils sont très-fumants, peu stables et s'altèrent promptement à l'air.

Acide bromothallique Br^{I} Tl .

Cet acide, de même que l'iodothallique I^{I} Tl , n'étant pas connu, j'ai pensé pouvoir, avec d'autant plus de succès, entreprendre de les préparer par le procédé qui vient d'être appliqué au chlorure de thallium, que l'éther donne incontestablement de la stabilité aux acides halométalliques, circonstance fort heureuse quand, comme dans l'espèce, il s'agit de composés fort altérables. C'est en effet ce qui arrive pour l'acide bromothallique, qui prend facilement naissance lorsqu'on traite le bromure de thallium par de l'éther anhydre et du brome ajouté peu à peu et de manière à éviter une trop grande élévation de température. Les deux couches ne manquent pas alors de se produire; le composé éthéré se trouve dans la couche inférieure qu'il rend fumante. Il n'est pas volatil; chauffé, il donne un résidu cristallisé en aiguilles jaunes contenant du protobromure de thallium ainsi que de l'acide bromothallique.

La même combinaison peut se produire plus lentement, il est vrai, avec du thallium, du brome et de l'éther; il faut alors agiter fréquemment.

L'acide sulfureux décompose cet éther en formant du bromure Br Tl ; les bromures alcalins le dissolvent promptement en produisant des bromosels cristallisables dont nous parlerons plus loin. Les alcalis en séparent de l'oxyde brun Tl O^{I} .

L'acide bromothallique peut s'obtenir directement par le brome et le thallium. A l'état pur, le brome attaque peu ce métal, et il faut un contact de plusieurs semaines pour obtenir un effet sensible. L'attaque est plus prompte quand on ajoute de l'eau, un alcool ou un éther.

A l'état libre, l'acide bromothallique n'a pas de stabilité; sa dissolution étant placée sous une cloche sur l'acide sulfurique, on voit bien se déposer des aiguilles jaunes, mais ces aiguilles sont un mélange de bromure de thallium et d'acide bromo-

thallique (1); elles résultent de la réduction de ce dernier, dont l'excès de brome se dégage à l'état de liberté, ainsi qu'on le peut voir en plaçant sous la cloche, du papier imprégné d'un empois d'amidon contenant de l'iodure de potassium; mais quoiqu'elles ne contiennent pas l'acide bromothallique à l'état de pureté, ces aiguilles ne rougissent pas moins dans l'eau de fontaine qui contient du bicarbonate de chaux, en vertu d'une réaction qui donne lieu à TlO^2 dont on connaît la couleur brune.

La combinaison que l'acide bromothallique donne avec l'éther, a pour formule



laquelle exige

| Calculé. | Trouvé. |
|------------------|---------|
| $C^{12} = 12,98$ | 12,64 |
| $H^{12} = 2,70$ | 2,71 |

Acide iodothallique $I^2 Tl$.

L'éther iodothallique, s'il existe, doit offrir peu de stabilité. En traitant le thallium par de l'iode et de l'éther, on obtient une dissolution brune, laquelle abandonne peu à peu des aiguilles brunes d'acide iodothallique $I^2 Tl$; toujours chargées d'iode en excès, elles sont très-solubles dans l'éther, s'unissent aux iodures alcalins, et forment avec eux des iodothallates en beaux cristaux rouges qui prennent également naissance quand on fait digérer du thallium avec de l'iode et un iodure alcalin.

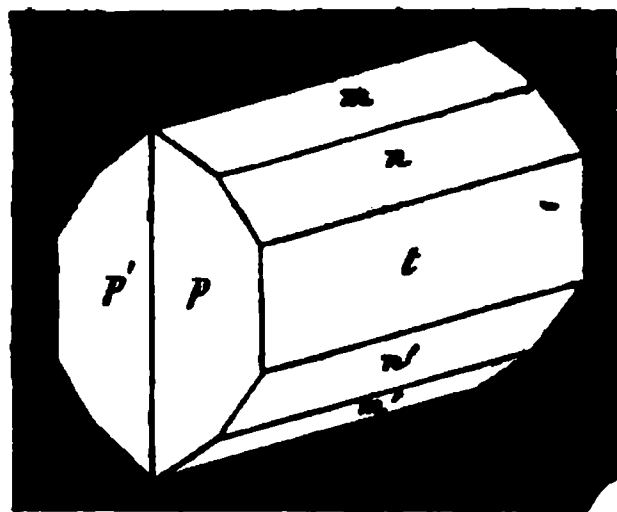
Jusqu'ici je n'ai pu obtenir l'acide iodothallique dans un état de pureté qui correspondît à la formule $I^2 Tl$; par l'iode qu'il contient en excès, il bleuit rapidement le papier amidonné. Cela ne l'empêche pas d'avoir une forme cristalline bien définie dont la figure 1 donnera une idée, pas plus que l'excès d'iode n'a empêché de cristalliser les iodobismuthates et les iodoantimoniates que j'ai fait connaître précédemment.

Abandonné à l'air et à la lumière, cet acide jaunit peu à peu en perdant de l'iode; cependant il conserve sa forme prisma-

(1) Pour la composition de ces aiguilles V. *Bulletin de la Société de chimie* 1864, nouvelle série, t. II, p. 190.

tique. Chauffé au rouge sombre dans un tube, il se sublime en donnant un enduit orange.

La forme cristalline est rhomboïdale et dérive d'un prisme droit comme celle de l'iode; cependant elle ne paraît avoir rien de commun avec les incidences de ce dernier telles qu'elles ont été déterminées par M. Breithaupt. (V. Rammeisberg, *Krystallographische Chem.*, t. I.)



(V. Rammeisberg, *Krystallographische Chem.*, t. I.)

En voici les éléments (Fig. 1).

C'est un prisme droit rhomboïdal p modifié par la face terminale macrodiagonale t et deux prismes horizontaux brachidiagonaux m et n .

Fig. 1.

$p : p' 79^\circ 45'$
 $p : t 140^\circ 38'$
 $p : m 61^\circ$
 $n : t 100^\circ 35'$

$$\begin{aligned} pp' &= \infty P \\ t &= \infty \overline{P} \infty \\ m &= n \overline{P} \infty \\ n &= \overline{P} \infty \end{aligned}$$

Sels halothalliques (1).

Nous venons de voir que si les acides halothalliques peuvent s'unir avec l'éther pour former des composés définis, ils peuvent également se combiner avec les halosels alcalins pour former des

(1) Pour éviter les longueurs, j'appelle *éthers halométalliques* le résultat de l'union des éthers éthylique, méthylique, amylique, etc., avec un halosel, ou sel haloïde, comme dirait Berzélius, c'est-à-dire avec un chlorure, un bromure ou un iodure métallique. Pour qu'un pareil composé haloïde puisse s'unir avec un éther simple il faut qu'il soit à même de jouer le rôle d'acide. Ce n'est donc pas le premier chlorure venu qui formera de ces combinaisons, mais bien ceux qu'on appelle des *chlorides* ou *acides chlorométalliques*. Même observation à l'égard des bromides et des iodides, ou en général des acides dont l'oxygène est remplacé par un halogène, en un mot, des *acides halométalliques*.

Pour simplifier nous dirons donc *acide halométallique*, *éther halométal-*

sels doubles, et par conséquent des *halothallates* cristallisables bien définis que nous allons maintenant examiner de plus près.

Caractères généraux. Les halothallates alcalins, tels que les chloro-, les bromo et les iodothallates, sont solubles dans l'eau, et le plus souvent aussi dans l'alcool. Les uns, tels que les chlorothallates, sont altérables à la lumière du soleil; l'altération se fait dans ce sens qu'une certaine quantité de Tl Cl^2 se transforme en oxyde brun Tl O^2 . Les autres, tels que les iodothallates, sont altérables à une température même inférieure à 100° ; avec leur eau de cristallisation, ils perdent alors assez d'iode pour que Tl I^2 se réduise en Tl I , ce qui constitue même un moyen de dosage.

Les chlorothallates non altérés sont incolores.

Les bromothallates sont jaunes.

Les chlorothallates et les bromothallates donnent avec l'ammoniaque des flocons bruns, noircissant en présence de l'ammoniaque; ils sont solubles dans une dissolution saturée de sel ammoniac.

Avec l'azotate de bismuth ils donnent un précipité blanc également soluble dans le sel ammoniac. Ce précipité blanc contient tout le thallium; les eaux mères ne colorent plus la flamme; peut-être y a-t-il là le moyen de doser ces acides par voie de précipitation.

Les iodothallates sont rouges ou bruns.

L'ammoniaque, la potasse et la soude en séparent le thallium

lique, sel *halométallique*, toutes les fois qu'il s'agira du composé en général.

Cette nomenclature est encore applicable au cas particulier d'un sel ou d'un éther de cette catégorie dont le métal est défini, mais dont l'acide ne l'est pas. On dira donc acide *halothallique*, sel ou éther *halothallique* lorsqu'on voudra parler de composés thalliques du genre de ceux dont il est question ici. On dira de même éther *halobismuthique*, *haloantimonique*, etc., lorsqu'il sera question des composés du bismuth, de l'antimoine, etc., du genre de ceux que nous avons fait précédemment connaître. (V. ce Journal, t. XXXVII et suiv.)

Dans le compte rendu de la séance des sociétés savantes, j'ai exposé le résultat de mes observations sur cette matière (30 mars 1864). La *Revue des Sociétés savantes* (t. V, p. 212) dit éthers *halométalliques* au lieu de *halométalliques*; c'est une faute d'impression qu'il importe de rectifier.

à l'état d'oxyde brun Tl O^{b} . Toutefois la première est sans action lorsqu'il y a un excès de sel ammoniac en présence ; la dissolution demeure limpide et incolore, mais elle brunit dès qu'on a ajouté un peu d'eau ; un excès de sel ammoniac redissout le précipité tout comme il a été dit plus haut.

Les carbonates alcalins ainsi que les bicarbonates alcalino-terreux se comportent comme les alcalis fixes et précipitent comme eux les sels en question. Ce caractère est d'une sensibilité telle qu'il suffit de verser une goutte de la dissolution d'un chloro ou d'un bromothallate dans de l'eau de fontaine contenant du bicarbonate de chaux pour obtenir un précipité ou tout au moins une coloration jaune très-visible et probablement assez sensible pour servir d'agent pour titrer le bicarbonate de chaux dans les eaux potables.

Dans les analyses dont le détail va suivre, le thallium a été dosé à l'état d'iodure après que l'acide halothallique eut été réduit au moyen de l'acide sulfureux. Pour doser l'élément halogène au moyen de l'azotate d'argent, on a toujours commencé par traiter le halothallate par de l'eau et du carbonate de soude pur, en éliminant Tl O^{b} (1), par filtration ; on sursaturait ensuite par de l'acide azotique avant de précipiter par l'azotate d'argent.

La substance a toujours été soumise à une dessiccation à 100° .

Chlorothallates.

Chlorothallate d'ammonium. — Lorsqu'on expose à un courant de chlore un mélange formé de protochlorure de thallium et d'une dissolution concentrée de sel ammoniac, il se forme du chlorure d'azote et en même temps un chlorothallate qu'on obtient plus facilement encore en traitant un éther ou un alcool chlorothallique par le chlorhydrate d'ammoniaque ; il se produit alors à la longue de magnifiques tables à six pans (fig. 2) ; dérivées d'un prisme rhomboïdal ; elles sont incolores et parfai-

(1) M. Werther dose même le thallium en cet état. Le fait est venu à ma connaissance trop tard pour l'appliquer à mes recherches. Pour les détails, V. *Journal de pharmacie*, t. XLVI, p. 306.

tement transparentes; au soleil, elles jaunissent et se couvrent, par places, de petits points rouges dus à du tritoxyle de thallium qui s'est formé. Les cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool; leur dissolution jaunit en présence des eaux contenant du bicarbonate de chaux; la raison en a été indiquée dans le précédent chapitre.

Ils ne sont pas anhydres; à 100°, 0,296 ont perdu 6 p. 100 d'eau; la matière première m'a manqué pour répéter l'expérience sur une échelle un peu plus grande.

Le résidu a donné 42,11 p. 100 de chlore et 8,52 p. 100 d'ammoniaque.

Si l'on tient compte de la petite proportion de substance saline qui est entrée en jeu, on admettra la formule



qui exige,

$$\text{Cl} = 42,61$$

$$\text{Az H}^{\text{e}} = 10,65$$

$$\text{HO} = 7,10$$

Ce composé ne paraît pas identique à celui qui a été décrit dans le *Répertoire de chimie*, 1863, p. 355, et dont les cristaux, indiqués comme cubiques et octaédriques, ont très-bien pu n'être que du sel ammoniac qui, comme tous les chlorures alcalins, prend facilement ces formes-là, lorsqu'il cristallise en présence de chlorures métalliques, ainsi que nous l'avons fait voir dans ce journal, t. XXIX, p. 72, et t. XXX, p. 432.

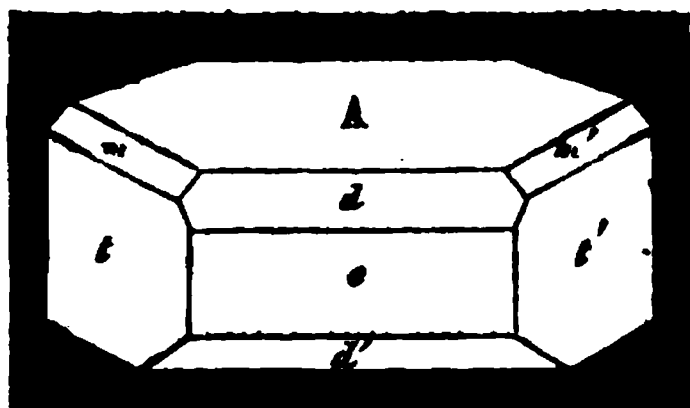
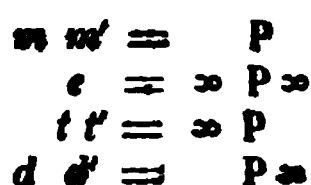


Fig. 2.

Quant à la forme des cristaux que nous avons examinés, elle relève d'un prisme rhomboïdal droit modifié par les faces terminales *e* et *A*, par l'octaèdre *mm'* et le prisme horizontal *d*.

$$\left. \begin{array}{l} A : e \\ A' : e \\ A : t \\ A : t' \\ A' : t \\ A' : t' \\ : t' \end{array} \right\} 90^{\circ}$$

$$\begin{array}{ll} A : d & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 130^{\circ} \\ A : d' & \\ A : m & 141^{\circ} \\ e : d & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 139^{\circ} \\ e : d' & \\ t : e & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} 135^{\circ} \\ t' : e & \\ t : m & 128^{\circ} 10' \end{array}$$



Des composés analogues sont fournis par le trichlorure de thallium et le chlorure de potassium. Je ne les ai pas examinés davantage, le but que je m'étais proposé dans ces recherches ayant été atteint quant à l'acide chlorothallique, lequel, comme on voit, est susceptible de se combiner avec 3 équivalents d'éther ainsi qu'avec 3 équivalents d'un chlorure alcalin, et de se comporter ainsi comme un acide tribasique.

Bromothallates.

Autrement se comportent les bromothallates avec lesquels, jusqu'ici, je n'ai pu obtenir que des sels à 1 équivalent de base. La rareté du thallium a, il est vrai, imposé prématurément des limites à mes recherches, mais je suis loin de désespérer d'obtenir un bromothallate à 3 équivalents de bromure alcalin, l'éther $\text{Cl}^3 \text{Tl} + 3 \text{EtO}$, décrit ci-dessus, étant pour nous un indice certain de l'existence d'un bromothallate polybasique.

En attendant, voici ce que j'ai observé sur ce point.

L'éther bromothallique est soluble dans les bromures alcalins et donne avec eux des bromothallates qui s'obtiennent aussi avec du bromure de thallium, un bromure alcalin et du brome.

Ces bromosels sont monobasiques, ils fondent dans leur eau de cristallisation (1); à leur égard, les alcalis se comportent comme pour les chlorothallates.

L'acide sulfureux en sépare le thallium à l'état de bromure; j'ai vainement essayé de fonder sur ce fait un mode de dosage : les résultats sont trop variables pour l'appliquer.

Deux composés salins ont été obtenus et analysés. L'un cris-

(1) J'ai précédemment reconnu (t. XLV) que l'alun à base de fer et de thallium est également fusible dans son eau de cristallisation. S'il n'en est pas ainsi du chlorothallate d'ammonium décrit ci-dessus, cela tient évidemment aux 3 équivalents de sel ammoniac qu'il contient. Tout porte à croire que $\text{Cl}^3 \text{Tl} \text{Cl} \text{Az} \text{H}^4 x \text{aq.}$, s'il existe, sera fusible, de même que sera infusible le composé $\text{Br}^3 \text{Tl}, 3 \text{Br} \text{Az} \text{H}^4 + x \text{aq.}$, qu'on ne manquera pas d'obtenir tôt ou tard.

tallisé en aiguilles jaunes efflorescentes perdant 12 p. 100 d'eau à 100° C. La forme cristalline n'a pu être déterminée.

Mes résultats analytiques cadrent avec la formule



qui exige

| | Calculé. | Trouvé. |
|-------------------------|----------|---------|
| Br ^e | 53,11 | 51,96 |
| As H ^e . . . | 3,92 | 2,73 |
| 8 HO. . . . | 11,72 | 12,33 |

Un autre bromothallate affecte la forme de tables rhomboïdales perdant près de 6 p. 100 d'eau au bain-marie.

| | Calculé. | Trouvé. |
|---------------------------|-----------|-------------|
| Br ^e | 320 | 55,30 |
| Tl. | 204 | 35,29 |
| As H ^e | 18 | 3,11 |
| 4 HO. . . . | 36 | 6,22 |
| | <hr/> 578 | <hr/> 99,92 |
| | | 97,90 |

La perte pèse évidemment sur le thallium qui a été dosé à l'état d'iodure à une époque (janvier 1864) où je ne connaissais pas encore toutes les conditions à remplir pour éviter la déperdition de ce corps.

Ce bromothallate se présente tantôt en tables rectangulaires modifiées aux angles solides par des facettes octaédriques, tantôt en tables à six pans ayant la plus grande analogie avec une double pyramide hexagonale (P) modifiée au sommet par une face terminale. La figure 3 représente cette forme, qui nous paraît due à un groupement particulier de cristaux du système cubique.

$$\left. \begin{array}{l} A : b \\ A' : b' \end{array} \right\} 125^{\circ}$$

$$b : b' 70$$

$$\left. \begin{array}{l} A : b' \\ A' : b \end{array} \right\} 55^{\circ}$$

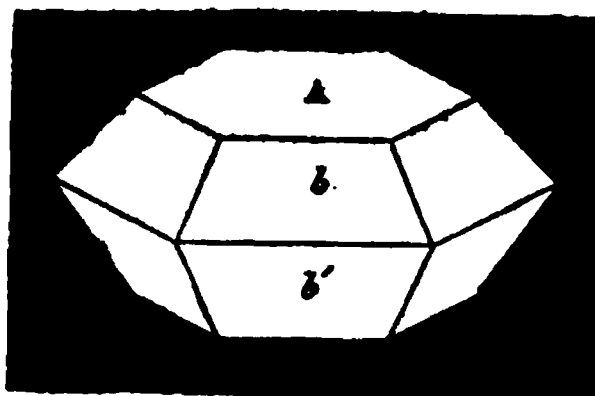


Fig. 3.

N'étaient les tables rectangulaires, on aurait pu prendre cette

forme cristalline pour une forme hexagonale, attendu que les six incidences Ab sont égales entre elles.

Le bromothallate de potassium $Br^3 Tl$, $Br K + 4 HO$ est isomorphe avec ce sel; ses cristaux sont jaunes et inaltérables à l'air. Vers $100^\circ C.$, ils subissent un commencement de fusion.

L'iodothallate d'ammoniaque possède également la forme figure 3; il constitue des tables rouges, abandonnant de l'iode en présence de l'eau, ainsi que sous l'influence de la chaleur; elles donnent une poudre rouge qui noircit à $100^\circ C.$, ensuite, perd de son poids en prenant une couleur jaune. Le poids perdu correspond à 2 équivalents d'iode, le sel étant supposé anhydre.

Voici une expérience faite à ce sujet.

$0^r,929$ de sel réduit en poudre et mis au bain-marie à 100° ont perdu, au bout de douze heures de chauffe, $0^r,316$ de leur poids correspondant à 34,01 p. 100; le résidu était devenu jaune, mais contenait encore quelques traces de poudre noire. D'après la formule $I^3 Tl + I Az H^3$, la perte aurait dû être de 34,7 p. 100.

L'acide fluorhydrique attaque lentement le thallium. La chaleur favorise la réaction. Lorsqu'il contient de la silice en dissolution, il se dépose du jour au lendemain, une abondante cristallisation composée de fluosilicate de thallium. Les cristaux possèdent la forme représentée par la figure 3; ils paraissent être identiques à ceux qui ont été récemment décrits par M. Werther. (V. dans la Revue de ce journ., t. XLV, p. 465.)

Ces cristaux sont solubles dans l'eau.

Avec eux s'est formé un dépôt de beaux octaèdres limpides quoique striés et macclés. Ils appartiennent au système régulier et représentent, sans doute, la forme primitive des tables représentées par la figure 3.

A $100^\circ C$, ils perdent 2 p. 100 de leur poids.

Conclusions.

Dans le présent mémoire, on établit les faits suivants :

1° Le thallium forme, avec le brome et l'iode, des composés isomorphes de l'acide chloro-thallique $Cl^3 Tl$.

2° Les acides chloro et bromothalliques peuvent s'unir à plu-

sieurs équivalents d'éther de façon à former des éthers halométalliques.

3° Ces mêmes acides, plus l'acide iodothallique, peuvent former des sels doubles en s'unissant aux halosels alcalins correspondants.

4° Certains de ces sels doubles contiennent plusieurs équivalents de base.

5° Les acides *chlorothallique*, *bromothallique* et *iodothallique* sont donc des acides polybasiques.

6° Ils ont cela de commun avec d'autres acides halo-métalliques, tels que les acides chloro, bromo et iodo-bismuthique, arsénique, antimonique, aluminique, etc., dont nous avons précédemment parlé dans ce journal, t. XXXIX et t. XLI.)

Falsification du kirsch par l'eau distillée de laurier-cerise.

Rapport fait au conseil de salubrité du département de la Seine,
par M. Félix BOUDET.

MM. Camille Reybaud, docteur en médecine, J. Méro, pharmacien, membre du Conseil général du département des Alpes-Maritimes, et Boyveau, pharmacien à Grasse, tous trois membres du Comité d'hygiène publique de l'arrondissement de Grasse, et désignés comme inspecteurs pour visiter les pharmacies, ont réclamé l'avis du Conseil de salubrité de la Seine, sur des faits relatifs à la fabrication et à la vente de l'eau distillée de laurier-cerise par les distillateurs, et sur l'emploi que certains liquoristes font de ce produit pour préparer une espèce de kirsch qu'ils substituent frauduleusement au véritable kirsch obtenu par la fermentation et la distillation des cerises noires ou des merises; le Conseil a été saisi de l'examen de cette question, et chargé particulièrement de l'étudier, je viens rendre compte du résultat de mes recherches et présenter les considérations qui s'y rattachent.

« Depuis plusieurs années, écrivent les membres du Comité d'hygiène de l'arrondissement de Grasse, des distillateurs du département des Alpes-Maritimes préparent et vendent des

eaux de laurier-cerise, quelques-uns même du baume tranquille et de l'onguent populeum. Ces divers produits sont livrés à des pharmaciens, mais l'eau de laurier-cerise, d'après le propre aveu de ces fabricants, est plus particulièrement fournie aux liquoristes qui l'emploient pour la fabrication d'un kirsch qu'ils substituent à celui préparé avec les cerises noires.

« Cette fraude et la vente d'autres produits pharmaceutiques ont donné lieu, au sein du Conseil général du département, à une vive réclamation d'un de ses membres, qui reprocha aux inspecteurs des pharmacies, de ne pas montrer une sévérité assez grande, lors de leurs visites annuelles, de laisser fabriquer des produits pharmaceutiques par des personnes étrangères à la pharmacie; et qui enfin, s'étendant plus particulièrement sur la vente de l'eau de laurier-cerise faite impunément aux liquoristes, signala plusieurs cas d'accidents graves survenus à un grand nombre de soldats et d'autres personnes, après avoir bu deux et même un seul petit verre de ce kirsch ainsi préparé avec l'eau de laurier-cerise.

« Pour remédier à un semblable état de choses, le préfet des Alpes-Maritimes écrivit, le 7 septembre 1861, à MM. Raybaud, Méro et Boyveau, pour leur recommander de tenir la main à ce que l'eau de laurier-cerise livrée au commerce ne fût pas préparée par des personnes autres que des pharmaciens, et de signaler les délinquants à la sévérité de la justice. Malgré ces instructions formelles, ces messieurs se bornèrent, pendant les années 1861 et 1862, à faire prévenir les divers fabricants par les maires et les commissaires de police, d'avoir à cesser la fabrication des produits pharmaceutiques ci-dessus désignés, et notamment celle de l'eau de laurier-cerise; enfin, en 1863, ils renouvelèrent leurs visites dans les principaux établissements où, en dépit de leurs avertissements, on continuait à préparer ces produits. Dans chacun de ces établissements l'eau de laurier-cerise fut titrée, et il fut reconnu que les divers échantillons examinés offraient une composition très-inégale et que les uns contenaient 25, 40 ou 60 milligrammes d'acide cyanhydrique par pour 100 grammes d'eau distillée, tandis que d'autres en contenaient de 70 à 115 milligrammes.

« Ces résultats démontrèrent de la manière la plus évidente

les dangers de la substitution frauduleuse du kirsch préparé avec de l'eau de laurier-cerise au kirsch de cerises noires. Cependant une nouvelle visite faite chez les fabricants d'eau de laurier-cerise par MM. Raybaud, Méro et Boyveau, dans l'unique but de leur faire directement une nouvelle invitation à se soumettre à la loi, souleva de leur part les plus vives réclamations. Cette mesure fut qualifiée par eux de mesure arbitraire et dépassant les droits des inspecteurs des pharmacies.

« En présence d'une telle opposition, MM. Raybaud, Méro et Boyveau ont cru devoir réclamer l'avis du Conseil d'hygiène publique et de salubrité du département de la Seine, afin de s'en prévaloir pour la ligne de conduite qu'ils auraient à suivre. »

D'après cet exposé, l'avis réclamé par M. Méro et ses collègues doit s'appliquer à trois questions distinctes qui intéressent tout à la fois l'exercice de la pharmacie et la santé publique et qui peuvent être formulées dans les termes suivants :

1° La préparation et la vente de l'eau distillée de laurier-cerise peut-elle être faite par d'autres personnes que des pharmaciens légalement reçus et notamment par des distillateurs et des liqueuristes ?

2° Les inspecteurs des pharmacies du département des Alpes-Maritimes ont-ils outrepassé leur droit en se présentant avec l'autorisation du préfet pour visiter les établissements des distillateurs du département et constater s'ils fabriquaient et débitaient sans autorisation légale des préparations ou compositions médicamenteuses et en leur enjoignant de renoncer à la préparation et à la vente de l'eau de laurier-cerise ?

3° La préparation et la vente sous le nom de kirsch d'un mélange d'alcool et d'eau de laurier-cerise doivent-elles être considérées comme une fraude dangereuse pour la santé publique ?

Les deux premières questions se trouvent résolues négativement par le texte même de la loi de germinal an XI et par les dispositions du décret du 8 juillet 1850 ; ces questions d'ailleurs appartiennent au domaine de la police de la pharmacie beaucoup plus qu'à celui du Conseil de salubrité, et l'Ecole de pharmacie de Strasbourg, consultée par M. Méro et ses collègues,

leur a donné à ce sujet, dans une lettre qu'ils nous ont transmise et qui est jointe au dossier, un avis aussi bien motivé que parfaitement concluant.

La troisième question est tout à fait de la compétence du Conseil, j'ai dû l'examiner avec soin dans tous ses détails.

Pour obtenir le kirsch normal on écrase les merises ou les petites cerises noires greffées sur merisiers, on les laisse fermenter avec leurs noyaux et on distille. Le produit aromatique ainsi obtenu contient de l'acide cyanhydrique, et c'est à cet acide qu'il doit en grande partie l'odeur et la saveur qui le caractérisent; mais combien contient-il de cet acide et quel est son degré alcoolique? D'autre part, comment fabrique-t-on le kirsch à l'eau de laurier-cerise, quelle est la composition de ce kirsch falsifié, est-elle constante ou variable, et en quoi diffère-t-elle de celle du kirsch normal? Comment peut-on distinguer ces deux liqueurs? Enfin, quels sont les dangers qui peuvent résulter de l'emploi du kirsch à l'eau de laurier cerise?

J'ai cru devoir porter mon attention sur ces points de vue divers de la question qui m'était soumise, et d'abord, en opérant sur six échantillons de kirsch d'origines différentes pour déterminer leurs degrés alcooliques et leur richesse en acide cyanhydrique, j'ai obtenu les résultats suivants :

| | Degrés alcoométriques. | Acide cyanhydrique sur 100°. |
|---|---------------------------|------------------------------------|
| N° 1. Kirsch choisi à l'entrepôt et fourni comme type de bonne qualité. | 50° cent. | 4 millig. |
| N° 2. Kirsch du commerce de Paris. | 48° — | 5 — |
| N° 3. Kirsch du commerce de Paris. | 49° — | 3 — |
| N° 4. Kirsch du commerce de Paris. | 46° — | 3 — |
| N° 5. Kirsch de Fongerolles de 1864. | 48° — | 7 — |
| N° 6. Kirsch préparé par M. Boussingault au Leib- frauenberg près Haguenau (Bas-Rhin). | 52° — | 10 — |

Ces observations démontrent que les différents kirsch présentent, comme il était naturel de le présumer, en ce qui concerne le degré alcoométrique, des variations très-légères et qui se trouvent comprises entre 46 et 52 degrés centésimaux, correspondant à 18 et 20 degrés Cartier, tandis qu'ils peuvent contenir des proportions d'acide cyanhydrique qui varient du

simple au double et même au triple et qui se trouvent comprises entre un minimum de 3 milligrammes et un maximum de 10 milligrammes pour 100 grammes.

Après avoir ainsi apprécié la composition du kirsch loyalement préparé, j'ai dû m'occuper de constater la composition et les caractères du kirsch fabriqué avec l'alcool et l'eau de laurier-cerise, et dans ce but j'ai prié M. Méro de me procurer des échantillons de ce produit tel qu'il se trouve dans le commerce; malheureusement il n'a pu m'adresser que des échantillons qu'il avait préparés lui-même d'après les données certaines qu'il avait recueillies sur la fabrication de cette liqueur dans le département des Alpes-Maritimes. Deux recettes sont en usage, d'après M. Méro. La première et la plus simple consiste à mélanger l'eau de laurier-cerise à partie égale avec de l'alcool à 33 degrés Cartier, la seconde à remplacer la moitié de l'eau de laurier-cerise par une proportion égale d'eau de marasque, espèce de kirsch préparé avec la cerise rouge nommée marasque, dont le degré alcoolique ne dépasse pas 14 degrés Cartier et qui est très-pauvre en acide cyanhydrique; on obtient ainsi un produit composé de :

| | |
|--------------------------------------|----------|
| Alcool $\frac{3}{4}$ ou 33°. | 50 gram. |
| Eau de marasque. | 25 — |
| Eau de laurier-cerise. | 25 — |

Les échantillons de ces deux faux kirsch qui ont été préparés par M. Méro avaient les caractères suivants :

| | Degrés alcooliques. | Acide cyanhydrique. |
|--|------------------------|------------------------|
| 1° Kirsch à l'eau de laurier et à l'eau de marasque. | 52° cent. | 12 millig. |
| 2° Kirsch à l'eau de laurier-cerise seule. | 50° — | 22 — |

Ces deux liqueurs possédaient d'ailleurs l'odeur et la saveur de l'eau de laurier-cerise d'une manière très-prononcée; elles différaient donc essentiellement du kirsch normal à cet égard d'abord, et surtout par la proportion beaucoup plus forte d'acide cyanhydrique qu'elles renfermaient.

Si d'ailleurs on considère que l'eau de laurier-cerise elle-même est bien loin d'avoir une composition uniforme, et que la quantité d'acide cyanhydrique peut y varier du simple au

double, dans les meilleures conditions de préparation, on comprendra les dangers que doit offrir l'emploi du kirsch fabriqué arbitrairement avec de l'alcool et de l'eau de laurier-cerise pure ou associée à l'eau de marasque. On sait, en effet, depuis la publication du remarquable et consciencieux rapport fait à la Société de pharmacie de Paris par M. Marais, sur les eaux distillées, qu'en opérant de la même manière sur des feuilles de laurier-cerise recueillies dans la même localité ou dans des localités différentes, on peut obtenir des produits dans lesquels les proportions d'acide cyanhydrique sont très-variables et se trouvent comprises entre 98 et 176 milligrammes pour 100 grammes.

M. Marais a constaté, en outre, que dans les eaux de laurier-cerise du commerce, soit fraude, soit préparation défectueuse, la proportion d'acide cyanhydrique peut s'abaisser à 50 milligrammes et même à des chiffres beaucoup plus faibles encore.

Il résulte de mes expériences que le kirsch qui m'a été fourni par M. Méro comme représentant le kirsch à l'eau de laurier-cerise répandu dans le commerce, contenait 28 milligrammes d'acide cyanhydrique sur 100 grammes. Or, ce kirsch étant un mélange de parties égales d'alcool à 33° et d'eau de laurier-cerise, il est évident que l'eau de laurier-cerise employée à sa préparation ne contenait pas plus de 44 milligrammes d'acide pour 100 grammes; cependant, malgré cette circonstance, le produit contenait deux fois plus d'acide que le kirsch de M. Boussingault, trois fois plus que celui de Fougierolles et quatre fois plus que le kirsch ordinaire du commerce. Mais, si au lieu d'eau de laurier-cerise à 44 milligrammes pour 100 grammes on avait employé une eau chargée de 176 milligrammes d'acide, on aurait obtenu une liqueur contenant, pour 100 grammes, 88 milligrammes, et pour 1 litre, 88 centigrammes environ d'acide cyanhydrique pur, c'est-à-dire douze fois autant que le kirsch de Fougierolles. D'après ces considérations, n'y a-t-il pas lieu d'être effrayé des conséquences terribles que peut avoir la fabrication et la vente de ce kirsch à l'eau de laurier-cerise, de les regarder comme la fraude la plus dangereuse qui puisse se produire dans le commerce des liqueurs de

table, et de savoir gré à M. Méra et à ses honorables collègues de l'avoir signalée à la vigilance de l'autorité ?

Heureusement cette fraude peut être facilement reconnue. Le kirsch à l'eau de laurier-cerise se distingue du kirsch normal par la saveur et l'odeur caractéristique de l'eau de laurier-cerise, qui rappelle celle des amandes amères, et un palais un peu exercé distinguera toujours sans hésitation cette liqueur du véritable kirsch. D'ailleurs, au moyen de l'ammoniaque et d'une dissolution titrée de sulfate de cuivre employées d'après l'excellent procédé de M. Buignet, il est facile de doser l'acide cyanhydrique dans le kirsch falsifié et de reconnaître si sa proportion dépasse celle de 10 milligrammes pour 100 grammes, qui me paraît devoir être la limite extrême de cet acide dans le véritable kirsch de la meilleure qualité.

En résumé, considérant les faits consignés dans ce rapport et les conséquences qui en découlent, je crois devoir formuler les conclusions suivantes :

1° L'eau de laurier-cerise étant non-seulement un médicament, mais un des médicaments compris dans la liste des substances vénéneuses annexée au décret du 9 juillet 1850, la préparation et la vente de ce produit sont interdites aux distillateurs et aux liquoristes comme à tous autres que les pharmaciens légalement reçus ;

2° La fabrication et la vente sous le nom de kirsch d'une liqueur préparée soit avec de l'eau de laurier-cerise, l'eau de marasque et l'alcool, soit avec l'eau de laurier-cerise seule et l'alcool, constituent une fraude extrêmement dangereuse pour la santé publique et qui réclame la surveillance la plus active de la part de l'autorité compétente.

Mémoire sur la poudre-coton (pyroxyle) au sujet des nouveaux procédés de M. le général autrichien LENK.

Par MM. PELOUZE et MAUREY.

Suivant le général Lenk, la méthode employée à la poudrerie du Bouchet, dans laquelle l'immersion s'effectue à raison de 500 grammes de coton pour 2 litres de mélange d'acide azo-

tique et d'acide sulfurique, ne donnerait pas un produit identique à celui qu'on obtient en opérant avec une proportion de mélange beaucoup plus considérable et un appareil particulier. Cet appareil est une auge rectangulaire divisée dans sa longueur en trois compartiments et maintenue à la température d'un courant d'eau qui circule entre de doubles parois. On trempe 100 grammes de coton dans 30 kilogrammes d'acide, on l'y agite, et dès qu'il paraît complètement imbibé, on le retire pour le mettre sur un petit égouttoir disposé convenablement au-dessus du bain, et on lui fait subir une pression réglée de manière à y laisser toujours le même poids d'acides. On enlève ensuite le coton de l'égouttoir pour le mettre dans le troisième compartiment, puis on le dépose dans des vases où il séjourne quarante-huit heures, et on le verse dans uneessoreuse dont la rotation expulse en quelques minutes les trois quarts des acides non combinés. Pour enlever le restant des acides, on lave le coton en l'agitant dans de l'eau courante et en l'y laissant immergé pendant six semaines. Au bout de ce temps, le coton est arrosé une seconde fois, puis lessivé dans une dissolution bouillante de carbonate de potasse à 2 degrés Baumé. On le repasse dans de l'eau pure et enfin, après un troisième et dernier essorage, le coton est séché à l'air, lorsque le temps est favorable, ou dans une étuve dont la température ne dépasse pas 20 degrés.

Au Bouchet, les mêmes opérations s'effectuaient dans le même ordre, mais avec quelques différences dans la proportion du coton et des acides, dans la durée de l'immersion, dans celle du lavage à l'eau courante, dans les machines exprimant les acides et dans la manière de neutraliser les dernières traces d'acides.

Le général Lenk a introduit dans la fabrication du pyroxyle autrichien une modification particulière qui consiste à disposer le pyroxyle dans une espèce d'essoreuse où débouche un tuyau qui verse dessus de la dissolution de verre à 12 degrés Baumé. On sèche le pyroxyle imprégné de cette manière et on l'abandonne à l'air pendant un laps de temps suffisant pour que l'acide carbonique de l'atmosphère se combine avec la soude du verre, ce qui détermine la précipitation d'un silicate insoluble.

Ce silicate reste comme une sorte de gaine adhérente aux fibres du coton, auxquelles il ajoute environ 2 p. 100 du poids du pyroxyle. Le silicate retarde le développement des gaz et élimine les traces d'acide que le coton pourrait retenir encore. Mais cette modification ne paraît pas avoir, d'après les expériences de MM. Pelouze et Maurey, l'importance que lui attribue le général Lenk.

Suivant une analyse faite par MM. Redtenbacher, Schrotter et Schneider, le pyroxyle allemand aurait pour formule



100 parties de coton devraient donc produire 183 de pyroxyle. Cependant, dans plus de cent expériences faites par les auteurs, ils ne sont jamais parvenus à un rendement supérieur à 178.

D'après cette analyse, le pyroxyle peut être considéré comme de la cellulose, dans laquelle trois équivalents d'eau sont remplacés par trois équivalents d'acide azotique; ce serait une trinitrocellulose. Les chimistes allemands ont émis l'opinion que le pyroxyle préparé avec des proportions d'acide moindres, comme au Bouchet, pourrait présenter une composition différente. Mais MM. Pelouze et Maurey ont reconnu l'identité au point de vue chimique des pyroxyles allemands et français. Ils adoptent la formule



qui ne diffère de la formule établie par M. Pelouze en 1847, que par un équivalent d'eau. Tous les pyroxyles analysés ont présenté la même composition.

Le général Lenk affirme que le pyroxyle fabriqué par son procédé fait explosion à la température de 136 degrés et résiste à toute température inférieure. C'est un point important que les auteurs ont discuté et qui a fait l'objet de nombreuses expériences. Le pyroxyle se décompose de plusieurs manières différentes que l'on ne peut reproduire à volonté. Ainsi, ils ont constaté qu'à 100 degrés il détone quelquefois violemment, ou il se décompose sans détonation en laissant un résidu jaune, amorphe, inexplosible. D'autres expériences faites à la température de 90 degrés, puis de 80 degrés, ont donné exactement

les mêmes résultats, seulement les phénomènes de décomposition n'apparaissent qu'après plusieurs heures. A 60 degrés et même à 55 degrés le pyroxyle est décomposé. Au bout de quelques jours on voit les matras d'essai se remplir d'épaisses vapeurs rutilantes, et l'on obtient un résidu pulvérulent, non azoté. MM. Pelouze et Maurey signalent même un cas de détonation à 47 degrés seulement. Le pyroxyle qui s'est ainsi décomposé provenait d'un échantillon préparé par le procédé Lenk. Ces expériences démontrent d'une manière irrécusable que, contrairement à l'assertion du général Lenk, son pyroxyle ne résiste pas mieux que celui du Bouchet à l'action de la chaleur. Le pyroxyle autrichien silicatisé s'est comporté de la même manière que les autres.

Le pyroxyle se décompose-t-il à la température ordinaire? Est-il susceptible de détoner spontanément? Plusieurs chimistes ont cité des exemples de décomposition du pyroxyle à la température ordinaire. MM. Pelouze et Maurey ont opéré sur vingt-huit échantillons; seize ont subi des altérations diverses, bien qu'on les eût lavés à l'eau alcaline. Ils ont pris au hasard l'un des échantillons altérés pour en faire l'examen, et ils ont constaté qu'il avait laissé un résidu représentant 79 p. 100 de couleur jaune foncée, d'une acidité notable, mais sans acide sulfurique. La dissolution bouillante répandait une odeur franche de vinaigre et, chose remarquable, elle dégageait de l'ammoniaque, sous l'action de la potasse. Il n'est donc pas nécessaire de supposer de mauvais lavages pour expliquer les inflammations de pyroxyle. L'emmagasinement de grandes quantités de pyroxyle présente par conséquent des chances terribles d'explosion.

Le pyroxyle le mieux lavé devient acide par une longue exposition au soleil. Dans l'obscurité même cette altération se produit infailliblement à la longue.

MM. Pelouze et Maurey ont fait connaître les expériences qu'ils ont exécutées au fusil-pendule pour comparer sous le rapport balistique les pyroxyles Lenk et ceux du Bouchet. Il résulte de ces épreuves que ces pyroxyles jouissent de la même force balistique; mais, outre les inconvénients si graves qu'on vient de signaler, l'effet brisant que le pyroxyle exerce contre

les parois des armes a empêché jusqu'à présent en France la substitution de ce produit à la poudre. La propriété brisante qui a fait rejeter le pyroxyle par l'artillerie française paraît appartenir avec le même degré d'énergie au pyroxyle autrichien.

P.

Note sur la découverte de l'oxygène,

Lue à l'Académie des sciences, dans sa séance du 17 octobre 1864.

Par M. P. A. CAP.

« L'étude du passé est le guide le plus sûr
de l'avenir. »

(J. BERTRAND.)

Vers la fin du dernier siècle, plusieurs nations se disputèrent la gloire de la découverte de l'oxygène : gloire immense, en effet, car c'est là le fait capital, le trait le plus saillant de l'histoire de la science moderne, la vaste généralité qui vint élucider tout ce qui, jusque-là, avait été obscur ou contradictoire, et expliquer de la manière la plus simple et la plus naturelle les principaux phénomènes de la physique et de la chimie.

Or bien des doutes existent encore à ce sujet. Quatre savants ont concouru séparément, mais presque à la même date, à ce grand événement scientifique : Bayen, Priestley, Scheele et Lavoisier. Deux de ces éminents chimistes sont nos compatriotes, un troisième est Suédois et le quatrième est Anglais. On conçoit que l'importance d'un tel fait puisse élever la priorité de sa découverte à la hauteur d'une question de gloire nationale ; on comprend aussi tout l'intérêt que l'histoire de la science doit attacher à préciser les circonstances qui en ont préparé et déterminé l'explosion.

C'est sur ce point que je viens appeler un moment l'attention de l'Académie. J'espère établir que la France peut revendiquer la meilleure part de cette gloire ; j'essayerai de prouver, à l'aide des faits et de leurs dates, que si la théorie qui se fonde sur la

démonstration de l'oxygène appartient sans conteste à notre Lavoisier, les physiciens et les chimistes français ont, à diverses époques, contribué largement au développement des faits et des idées qui se rapportent à cette découverte. Je rappellerai surtout que la première expérience positive, incontestable, relative à l'existence de ce gaz, fut pratiquée par Pierre Bayen, savant modeste qui fut membre de l'Institut, chimiste tellement oublié aujourd'hui que, parmi les historiens les plus récents de la science, il en est plusieurs qui n'ont pas même prononcé son nom.

Dès le commencement du XVIII^e siècle, les physiciens et les chimistes dirigèrent leurs recherches sur un sujet qui, dans le siècle précédent, avait beaucoup occupé Van Helmont, Robert Boyle, John Mayow et le célèbre Hales. Il s'agissait de l'étude de l'air et des émanations invisibles qui se dégageaient, soit dans certains phénomènes de la nature, soit dans les opérations des laboratoires : sujet nouveau, fécond, et sur lequel on ne possédait encore que des données vagues et fort incomplètes. En Angleterre, en Hollande, en Allemagne, ces questions passionnaient les hommes de science, tandis que les chimistes français ne semblaient point jusque-là disposés à y prendre une part très-active. Au début du même siècle, un médecin d'Édimbourg, Joseph Black, et un savant chirurgien irlandais, Mac Bride, ayant donné un nouvel élan à ce genre de recherches, un chimiste français, Venel, en fit à son tour le sujet de sérieuses études. Venel reprit et développa les expériences de Black sur le fluide que celui-ci avait appelé *air fixe* ou plutôt *fixé* (*fixed air*), que l'action du feu ou celle des réactifs dégageait de la combustion du charbon, des terres alcalines traitées par les acides, de la chaux vive, des fermentations, de certains corps dans lesquels il semblait s'être fixé ou concentré et dont il s'échappait sous la forme d'un fluide gazeux.

A ce moment, Venel et Bayen, tous deux élèves de Rouelle, furent chargés par le gouvernement de faire l'analyse des eaux minérales de la France. Les deux jeunes gens se mirent à l'œuvre et publièrent ensemble leurs premiers travaux ; mais Venel ayant été obligé de se livrer à d'autres recherches, Bayen résolut de se vouer seul à la continuation de cette œuvre. En 1765, après la

campagne de Minorque, où il avait rempli les fonctions de pharmacien en chef, il s'appliqua à l'examen des *eaux de Bagnères-de-Luchon*. Il y procéda avec tout le soin dont il était capable et prépara de longue main un travail complet, conçu d'après un plan tout nouveau. Cet ouvrage, qu'il publia en 1766, fut pour lui l'occasion de plusieurs remarques d'un haut intérêt, mais surtout d'une découverte dont la portée scientifique était considérable, car elle est la première origine de tous les travaux sur lesquels repose le système de la chimie de nos jours.

En cherchant à constater dans les eaux de Luchon la présence du soufre, Bayen eut l'idée de se servir, comme réactif, de ce qu'on appelait alors les *chaux* ou *précipités de mercure*, afin d'obtenir un produit dans lequel il espérait trouver les éléments du cinabre. Sa prévision se réalisa : il recueillit un précipité qui, lavé et sublimé, lui fournit un sulfure de mercure magnifique, accompagné de quelques globules de mercure révivifié. Frappé de ce résultat, il se réserva dès lors de reprendre cette expérience, ainsi que l'étude des précipités mercuriels, afin d'en déterminer la nature et les propriétés (*Opuscules chimiques*, t. I, p. 305).

Ce sujet ne tarda pas en effet à devenir l'objet particulier de ses recherches. Il y consacra plusieurs années, car ce n'est qu'en 1774 qu'il publia successivement les quatre mémoires qui s'y rapportent. Le premier parut dans le numéro de février du *Journal de physique*, 1774, « ce qui, selon Fourcroy, ferait remonter ses expériences tout au moins à quelques années avant cette date (1). » L'auteur y annonçait la propriété fulminante des précipités mercuriels mêlés à un peu de soufre, mais il y signalait un fait bien plus grave, à savoir : la réduction des chaux métalliques par la simple chaleur, sans addition de charbon, avec dégagement d'un *fluide élastique* qu'il recueillit par l'appareil de Hales, qu'il mesura et dont il trouva le poids supérieur à celui de l'air atmosphérique. Malheureusement il n'alla pas plus loin, et, croyant n'avoir affaire qu'à de l'air fixe (acide carbonique), il négligea d'étudier ses autres caractères.

(1) Art. *Chimie*, *Encyclopédie méthodique*, t. III, p. 465 (an IV).

Lavoisier dut être vivement frappé d'un pareil résultat, qui se rapportait complètement aux idées qu'il avait déjà conçues et émises en 1772, dans un écrit cacheté déposé au secrétariat de l'Académie. Il est singulier qu'il n'ait pas fait mention de la découverte de Bayen dans son premier mémoire sur l'augmentation du poids des substances métalliques par la calcination; mémoire qui parut au mois de novembre de la même année (1774), ni même dans aucune des lectures qui servirent à développer sa nouvelle théorie. Il est vrai que tous ces écrits avaient été précédés par la note cachetée du 1^{er} novembre 1772; mais cette note n'annonçait que ces deux faits très-importants, savoir : 1^o l'augmentation du poids du soufre et du phosphore par la combustion; résultat que l'auteur attribuait à la fixation d'une prodigieuse quantité d'air; 2^o la persuasion où il était que l'augmentation du poids des métaux était due à la même cause, comme il s'en était assuré en réduisant de la litharge, par sa calcination avec du charbon, en vaisseaux clos (1).

Priestley était à cette époque chapelain de lord Shelburne, marquis de Lansdown, amateur zélé et éclairé des sciences physiques. Priestley, déjà membre de la Société royale de Londres, quoique fort jeune, avait publié en 1772, ses premières *Observations sur différentes espèces d'air*. Il avait découvert l'azote, annoncé d'importantes expériences sur l'air fixe, l'air nitreux et divers autres gaz; mais, exclusivement imbu de la doctrine stahlienne, les conséquences de ses propres découvertes devaient lui échapper et, en effet, lui échappèrent toujours. En 1744, il accompagna en France lord Shelburne et « il assistait à une séance de l'Académie des sciences, au moment où s'y livrait une discussion animée entre Cadet et Baumé sur les propriétés de l'oxyde rouge de mercure : « discussion, ajoute M. Dumas, qui ne fut pas sans influence sur la découverte du gaz oxygène. »

Priestley était également présent à la séance dans laquelle Lavoisier lut son premier mémoire sur la calcination de l'étain

(1) Il n'est pas moins étonnant que, dans la première partie de ses *Opuscules physiques et chimiques* (1777), Lavoisier n'ait pas prononcé le nom de Bayen parmi ceux des chimistes qui s'étaient occupés du même sujet, tandis qu'il parle fort en détail des travaux de Scheele et de Priestley.

dans des vaisseaux fermés (novembre 1774). Priestley dit lui-même que, « se trouvant à Paris, et se disposant à répéter ces expériences à son retour à Londres, il parla de ses recherches à Lavoisier, à Leroy, à plusieurs autres chimistes, et qu'il alla demander à Cadet une once de *précipité per se*, pour être sûr de son point de départ. »

Dès l'année 1772, comme nous l'avons dit, Priestley, en examinant les produits de la combustion du charbon, avait remarqué qu'après l'absorption de l'air fixe (acide carbonique) par l'eau, il restait un résidu gazeux qui éteignait la flamme et tuait les animaux. C'était l'azote, qu'il appela *air phlogistique*; mais cette découverte resta stérile entre ses mains, parce qu'il s'obstina à l'expliquer par une intervention du phlogistique. Il en fut de même lorsque, après avoir substitué les métaux au charbon dans la combustion en vaisseaux clos, et constaté la diminution du volume de l'air dans cette opération, il chercha l'explication du phénomène dans les principes de la même doctrine. Lavoisier, lui, ne fit pas le premier toutes ces expériences, mais après qu'il les eut répétées, étendues et perfectionnées, il en tira tout un système, par la seule puissance de son esprit généralisateur. Ainsi, chose remarquable, au moment où Priestley signalait et démontrait l'existence de l'oxygène, Lavoisier, qui n'avait fait en quelque sorte que le pressentir, en avait déjà calculé les principales conséquences, tandis que Priestley niait encore ces conséquences après l'avoir réellement découvert. Du reste, il était si loin d'être satisfait lui-même de ses explications théoriques, qu'à l'occasion de sa découverte de l'air du nitre, il disait : « Tous ces faits me paraissent fort extraordinaires et importants, et, dans des mains habiles, ils pourront conduire à des découvertes considérables (1). »

C'est le 1^{er} août 1774 que Priestley essaya pour la première fois de tirer de l'air du mercure précipité *per se*, au moyen d'une forte lentille. « Le hasard, dit-il, fit qu'ayant près de moi une chandelle allumée, je la plongeai dans le gaz, et je fus sur-

(1) « This series of facts, relating to air extracted, seems very extraordinary and important, and, in able hands, may lead to considerable discoveries. » (*Observations on different kinds of air*, p. 84).

pris, plus que je ne puis le dire, de voir qu'elle y brûlait avec une intensité remarquable. » Il répéta plus tard la même expérience avec l'air obtenu du précipité rouge et il eut le même résultat. C'était bien l'*oxygène*; mais il le confondit encore avec l'air du nitre ou le protoxyde d'azote qu'il avait recueilli l'année précédente, et dont il avait négligé d'examiner l'influence sur la combustion et la respiration. Il ne l'avait donc encore ni reconnu ni défini, et il avoue qu'il resta jusqu'au 8 mars 1775 dans l'ignorance réelle de la nature de ce gaz. C'est alors seulement qu'il constata, au moyen d'une souris, qu'il était très-propre, meilleur peut-être que l'air atmosphérique, à entretenir la respiration. Il reconnut aussi qu'il était un peu plus lourd que l'air commun, attendu que le gaz restant était un peu plus léger; enfin il annonça que l'air inflammable formait un mélange détonant avec le gaz qu'il appelait *air déphlogistiqué*. Mais déjà Lavoisier, poursuivant les conséquences de ses propres recherches, complétait la démonstration rigoureuse de tous ces faits, et annonçait solennellement les rapports d'identité qui existent entre la combustion, la respiration animale et la calcination des métaux.

Voyons maintenant quelle part l'illustre Scheele prit à cette découverte et l'époque probable où le chimiste de Kœping dut reconnaître ce gaz.

Scheele déclare, dans la préface de son *Traité de l'air et du feu*, publié en 1777, « que la plus grande partie en était achevée « quand les belles expériences de M. Priestley lui tombèrent « sous les yeux, » et Bergmann, dans l'avant-propos du même traité, affirme que cet ouvrage était terminé depuis près de deux ans. Il ajoute que M. Priestley, sans avoir eu connaissance du travail de Scheele, avait décrit avant lui différentes nouvelles propriétés de l'air, mais que celui-ci les a confirmées d'une autre manière et reproduites dans un autre ordre. » Bergmann et Scheele ne cherchent donc ni l'un ni l'autre à dissimuler que c'est à Priestley qu'appartient la priorité relative de la découverte, bien qu'il soit très-probable que Scheele l'ait faite « presque en même temps (1). » Scheele, en effet, découvrit évidem-

(1) Dumas, *Philosophie chimique*, p. 94.

ment l'oxygène le jour où il fit agir l'huile de vitriol sur la *magnésie noire*, ainsi qu'il l'annonce si clairement dans son mémoire sur le *manganèse*, publié en 1774. Mais, comme le dit M. Dumas, « il le réserva en raison de son importance, pour le soumettre à une étude particulière dans son *Traité de l'air et du feu*. »

C'est effectivement dans cet ouvrage qu'il constata que l'air commun est composé de deux principes : *l'air du feu* (oxygène) et *l'air vicié ou corrompu* (azote). Il montra que la combustion absorbe le premier et que la chaleur suffit pour le dégager des chaux métalliques. Il l'obtint de l'action de l'acide nitreux sur la magnésie blanche, puis du nitre et du nitrate mercuriel par la distillation, du nitrate d'argent par l'alcali du tartre (carbonate de potasse). Il analysa l'air par la combustion du phosphore à froid et à chaud, par celle d'une bougie allumée, par les charbons incandescents, par le soufre; en un mot, sa sagacité active multiplia à l'infini les moyens de mettre en évidence le nouveau gaz ainsi que ses propriétés.

Quant à Lavoisier, témoin attentif et judicieux des faits nouveaux qui se produisaient de toutes parts, mais frappé de ce qu'il y avait d'incomplet et d'erroné dans les interprétations dont les accompagnaient les expérimentateurs; déjà fixé lui-même sur les principes qu'il voulait substituer à une doctrine généralement reconnue insuffisante, il répétait toutes les expériences, les critiquait ou les confirmait par ses propres recherches, et en soumettait incessamment les corollaires à l'appréciation du monde savant par l'intermédiaire de l'Académie. Il ne s'agissait déjà plus pour lui de la découverte d'un nouveau gaz, d'un élément de plus à ajouter aux conquêtes de la chimie pneumatique : il voulait, en le généralisant, trouver dans ce fait les bases d'une théorie destinée à renouveler tout l'ensemble des connaissances chimiques. Voilà ce que fit Lavoisier, ouvrant ainsi une nouvelle et immense carrière aux progrès désormais illimités de la science, des arts et de l'industrie.

On doit donc reconnaître que si nos chimistes sont entrés tardivement dans la voie de la chimie pneumatique, ils s'y sont avancés d'une manière si rapide qu'ils ont bientôt atteint et surpassé les nations qui les y avaient précédés. Parmi ceux de nos

physiciens et chimistes qui ont le plus contribué aux développements de cette branche de la science, nous pouvons en effet signaler : *Jean Rey* qui, au XVI^e siècle, trouva le premier dans la fixation de l'air la véritable cause de l'augmentation de poids qu'acquéraient les métaux par la calcination ; *Moitrel d'Elément*, qui, en 1719, inventa et enseigna les moyens de recueillir les fluides aériformes, de les mesurer, de les transvaser et de les rendre en quelque sorte visibles ; *Venel*, qui montra, vers 1750, que l'*air fixe* (acide carbonique) diffère de l'air ordinaire, qui en indiqua les diverses sources, ainsi que les propriétés et les emplois ; *Tillet*, qui présenta à l'Académie, en 1763, c'est-à-dire dix ans avant Priestley, un mémoire sur la cause de l'augmentation de poids du plomb réduit en litharge. Enfin, parmi les quatre chimistes qui ont des droits certains à la découverte de l'oxygène, il en est deux qui appartiennent à la France : *Bayen*, qui le premier tint ce gaz dans ses mains, qui le mesura et en apprécia le poids relatif, et *Lavoisier*, qui, après l'avoir pressenti par la force de son génie, en devina la portée générale, en étudia les caractères, les applications, et, par des efforts infatigables, en déduisit la vaste théorie sur laquelle s'appuya depuis lors tout le système de la science renouvelée.

On a dit qu'une idée nouvelle était toujours fille de cent idées anciennes ; on pourrait ajouter qu'à un moment donné, le fruit de la science, parvenu à sa maturité, semble parfois se détacher de lui-même, sans laisser connaître la main qui l'aurait cueilli. C'est ce qui est arrivé à l'oxygène, comme au phosphore, découvert en même temps par Brand et par Kunckel, comme au chloroforme, signalé la même année par Soubeiran et par Liebig (1), comme à tant d'autres découvertes qui ont éclaté presque à la fois sur plusieurs points. De 1770 à 1775, tous les physiciens et les chimistes avaient les yeux fixés sur les mêmes phénomènes : sur la combustion, la calcination des métaux, la composition de l'air, la production des gaz ; questions dont chacun comprenait instinctivement la haute importance, et sur lesquelles s'exerçaient les efforts de tous les expérimentateurs. Les temps étaient

(1) Les mémoires de ces deux savants parurent dans le même numéro des *Annales de chimie* (octobre 1831).

deux vains. Il n'est pas jusqu'aux faiblesses de l'humaine nature qui ne concourussent en même temps, et à leur manière, à hâter cette solution tant recherchée, soit par une controverse active, soit par des objections spécieuses, soit par une opposition opiniâtre et systématique. C'est du milieu de tous ces nuages, c'est du choc de tous ces éléments contradictoires que devait surgir cette œuvre grandiose, l'une de nos gloires scientifiques : la réforme de la chimie, l'abandon de la doctrine stahlienne, la nouvelle nomenclature, mais surtout l'admirable théorie sortie tout entière du cerveau de Lavoisier, comme un éclair du génie, apportant à la fois la lumière et la vérité.

Nous n'irons pas plus loin. Une voix éloquente, qui déjà plus d'une fois a payé dignement son tribut à cette illustre mémoire, s'est réservé l'honneur d'acquitter envers elle la dette de la France tout entière. Ce savant, que vous avez tous nommé, ne faillira point à cette noble et heureuse tâche d'avoir à glorifier l'un des hommes dont la science et notre patrie ont le plus à s'enorgueillir.

Nous devons répondre ici à certaines interprétations auxquelles a donné lieu la note précédente. En étudiant avec scrupule la vie de Bayen, nous avons été frappé du peu de retentissement qu'ont obtenu les travaux de ce savant : silence qui n'est pas seulement dû à la modestie de leur auteur. Si quelques-uns de ses contemporains ont gardé à son égard un mutisme volontaire, d'autres lui ont rendu une justice éclatante et méritée. Toutefois, nous le reconnaissons, Bayen n'a point découvert, à proprement parler, l'oxygène, mais il l'a obtenu le premier, pendant la réduction des chaux métalliques ; le premier il a réduit les précipités mercuriels, sans l'intervention du charbon, il a signalé, dans la composition des acides, la présence du principe aérien qui intervient dans la calcination des métaux. Ces expériences dont, au témoignage de Fourcroy (1), il s'occupait depuis 1772, et dont il avait conçu les

(1) « Les expériences qu'il rapporte sont, en effet, entièrement contradic-

« premières idées six ans avant cette dernière époque, » ces expériences forment incontestablement les premiers coups portés à la doctrine du phlogistique. Elles datent du mois d'avril 1774 (*Journal de physique*, p. 278). Voilà toute la priorité que nous revendiquons en faveur de Bayen. Cette revendication ne nous semble nullement de nature à soulever « des rivalités jalouses ni à réveiller des susceptibilités nationales. » Elle n'a d'autre objet que de fournir des matériaux à l'histoire consciencieuse de la science, de signaler l'ingratitude trop ordinaire des contemporains ou des rivaux, et d'appeler sur les savants oubliés ou méconnus *le respect et la reconnaissance auxquels ils ont de justes droits.*

« toires avec l'existence du phlogistique, et comme il s'en occupoit depuis
« 1772, et qu'il en avoit même conçu les premières idées six ans avant cette
« dernière époque, en s'occupant des moyens de démontrer par les dissolu-
« tions métalliques la présence du soufre dans plusieurs eaux des Pyrénées,
« il est évident que c'est à lui qu'il faut faire remonter les premières atta-
« ques faites à la doctrine du phlogistique, et en même temps la première
« proposition de la doctrine pneumatique. Car Bayen a recueilli avec soin
« l'air dégagé des chaux de mercure pendant leur réduction, il en a mesuré
« la quantité, estimé le poids; il a fait voir qu'en se calcinant, les métaux
« enlevaient de l'air à l'atmosphère ou aux acides; que ce n'étoit donc point
« par la perte d'un principe, comme le prétendoient les stahliens, mais par
« une réelle acquisition d'un véritable principe aérien que la calcination
« avoit lieu. Il a entrevu que le même principe de l'air qui calcinoit les
« métaux étoit contenu dans les acides, et surtout dans ceux du nitre et du
« soufre... Les expériences qui l'ont conduit à ces idées l'ont placé à la tête
« des chimistes antiphlogisticiens, car il a manifestement à cet égard l'anté-
« riorité sur Lavoisier, dont il trouva d'ailleurs les premiers travaux, qui
« parurent à cette époque, très-ingénieux et dignes de la plus grande atten-
« tion de la part des chimistes. » (Fourcroy, *Encyclopédie méthodique*, ar-
ticle *Chimie*, t. III, p. 455.)

SOCIÉTÉS SAVANTES.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

*Recherches chimiques sur l'asparagine extraite
du *stigmaphyllon jatrophæfolium*.*

Par MM. S. DE LUCA et J. UBALDINI.

M. Savi, directeur du jardin botanique de Pise, ayant mis à notre disposition en janvier 1862 une production souterraine du *stigmaphyllon jatrophæfolium*, nous nous sommes empressés de l'examiner et d'y chercher quelque principe particulier. La plante est indigène du Brésil et, dans le jardin botanique de Pise, elle perd pendant l'hiver tout son feuillage; mais la partie charnue souterraine se conserve et grossit de plus en plus tous les ans. Du 15 avril au 15 novembre, elle est en pleine végétation à l'air libre, en produisant un feuillage touffu, des fleurs d'une belle couleur jaune d'or et des fruits semblables à ceux de l'érable.

La production radicellaire sur laquelle nous avons opéré pesait un peu plus de 12 kilogrammes; elle avait la forme d'une poire avec une longueur de 43 centimètres sur un diamètre maximum de 27 centimètres. Cette production était la plus développée comparativement aux autres qui formaient avec elle les racines de la plante, à laquelle elles étaient attachées par un prolongement charnu de 3 centimètres environ de diamètre.

La chair de cette production était blanche, homogène, contenant dans ses cellules de la lymphe limpide et incolore, dans laquelle le microscope ne découvrait aucun indice révélant l'existence de la fécule.

Les plus petites productions de même nature abandonnées à elles-mêmes dans un endroit frais, se sont putréfiées après un certain temps, et elles diffèrent par conséquent des pommes de terre et des ignames qui, dans les mêmes conditions, se conservent parfaitement.

Nous avons, opérant sur une partie de la grosse racine, exprimé le jus, qui à l'air se décolore légèrement en jaune rougeâtre, et qui réduit facilement le tartrate de cuivre et de potasse. Ce jus laisse sur le filtre un résidu de couleur rougeâtre, mais qui ne se colore nullement en bleu par l'iode, même après l'avoir fait bouillir avec une petite quantité d'eau. La presque totalité du jus, évaporée à consistance sirupeuse, fut reprise ensuite par l'eau et traitée par l'acétate de plomb; puis on a décomposé par l'hydrogène sulfuré le précipité obtenu et le sel plombique resté dans la solution. Le liquide provenant de ce traitement, évaporé à sec, a été repris par l'alcool froid et bouillant. La dissolution alcoolique, par refroidissement d'abord et par évaporation ensuite, a déposé une matière cristalline à peine colorée qu'on a purifiée par de nouvelles cristallisations.

Nous avons étudié avec soin cette matière cristallisée et nous l'avons trouvée identique avec l'asparagine. En effet les cristaux qu'elle produit sont d'une limpidité parfaite et ne s'altèrent pas à l'air; ils ont un goût à peine sensible, n'ont aucune odeur et sont fragiles et doués d'une certaine dureté; leur forme cristalline est identique à celle qu'ont les cristaux de l'asparagine obtenue des vesces et des asperges.

Cette même matière cristalline se dissout en petite quantité dans l'eau froide, mais l'eau bouillante la dissout avec facilité. L'éther et les huiles essentielles, comme aussi l'alcool anhydre à froid, ne la dissolvent pas; mais l'alcool ordinaire la dissout à la température de l'ébullition. Elle est une fois et demie plus lourde que l'eau, et sa densité déterminée à la température de 18 degrés est de 1,505. Par l'action de la chaleur, elle perd son eau de cristallisation; enfin, sa solution aqueuse présente une légère réaction acide. Lorsqu'on verse une solution aqueuse de cette même matière faite à chaud, dans une autre solution d'acétate de cuivre faite à froid, à volumes égaux, on obtient un liquide coloré en bleu et un précipité qui, lorsqu'on l'a fait bouillir dans l'eau où il se dissout, et qu'on a filtré la solution à chaud, se dépose par le refroidissement en cristaux d'un beau bleu. Ces cristaux, desséchés dans le vide en présence de l'acide sulfurique concentré, ont fourni 24,5 pour 100 d'oxyde de cuivre

ce qui conduit à la formule $C^3 H^1 Az^2 O^6$, $Cu O$ de l'asparaginate de cuivre. Les analyses organiques élémentaires de la matière cristallisée conduisent à la formule de l'asparagine.

Par sa forme cristalline et sa composition, par sa densité et ses propriétés physiques et chimiques, la matière obtenue du *stigmaphyllon jatrophaefolium* semble identique avec l'asparagine qu'on extrait des vesces et des asperges. Par conséquent l'asparagine obtenue pour la première fois par Vauquelin et Robiquet, en 1825, se rencontre en abondance dans les productions tuberculeuses du *stigmaphyllon jatrophaefolium*, c'est-à-dire d'une malpighiacée qui fait partie d'une famille bien différente de celles auxquelles appartiennent toutes les autres plantes qui ont fourni jusqu'à ce jour de l'asparagine ; et probablement, en la recherchant, on la trouverait dans presque toutes les plantes, à une certaine époque de la végétation.

Action chimique de la lumière sur quelques principes immédiats des végétaux.

Nota de M. F. V. JOBIN, présentée par M. Pasteur.

1. La production de la matière verte des plantes se lie intimement à la fonction la plus caractéristique de la vie végétale : la décomposition de CO^2 sous l'influence de la lumière solaire. En dirigeant mes recherches sur cette intéressante question, il y a plus d'un an, j'ai pensé qu'on pourrait y rattacher, à titre de travaux préparatoires, une étude de l'action chimique de la lumière sur les principes immédiats d'origine végétale, isolés de l'organisme où ils se sont produits.

2. Parmi ces principes sont les huiles essentielles. Les travaux de de Saussure nous ont appris qu'entre autres l'essence de lavande rectifiée pouvait absorber 119 volumes d'oxygène en quatre ans en produisant 22 volumes de CO^2 , et que la lumière paraissait activer singulièrement cette absorption. J'ai voulu voir si cette même essence conserverait ces propriétés après avoir été dissoute dans de l'alcool.

3. 10 centimètres cubes d'une solution alcoolique, contenant seulement 0^m,44 d'essence de lavande, absorbèrent en quarante

jours, à la lumière solaire, plus de 7 centimètres cubes d'oxygène en produisant seulement 0^{cc},1 ou 0^{cc},2 de CO².

Un égal volume de cette solution, resté dans l'obscurité, n'absorba dans le même temps que 1^{cc},3 d'oxygène.

4. L'essence de térébenthine possède des propriétés analogues, mais beaucoup moins actives.

5. La résine de gaïac est aussi, comme on sait, impressionnée par la lumière. Cette action est surtout remarquable par la spécificité de certains rayons qui la provoquent. Du papier imprégné de cette résine verdit sous l'influence des rayons bleus et jaunit sous l'influence des rayons jaunes. Si du papier qui a verdi par l'impression des rayons bleus vient à être exposé aux rayons jaunes, on voit la teinte verte s'altérer et passer au jaune, comme si le papier avait été conservé dans l'obscurité depuis sa préparation, sans avoir passé auparavant par les rayons bleus.

A la lumière blanche, le papier prend également une teinte verdâtre très-prononcée. Cette coloration ne paraît être accompagnée que d'une absorption d'oxygène nulle ou insignifiante.

6. J'ai étudié aussi particulièrement le tannin.

Une solution alcoolique de tannin peut se conserver presque indéfiniment dans l'obscurité, au contact de l'air, sans absorber d'oxygène. J'ai observé ce fait sur une solution contenant 0^{cc},010 de tannin par centimètre cube, examiné cent soixante-cinq jours après sa préparation.

Il n'en est plus ainsi lorsqu'on opère à la lumière, car, au bout de vingt-huit jours, 10 centimètres cubes de cette même solution avaient absorbé 4 centimètres cubes d'oxygène et produit 1^{cc},8 de CO².

7. Les solutions de tannin dans l'eau distillée paraissent se comporter de même. Mais, dans ce cas, il faut se mettre en garde contre la production des mucédinées, qui apparaissent toujours plus ou moins abondamment dans ces préparations. On y parvient de deux manières :

A. En chauffant au bain-marie les vases clos qui contiennent la solution. J'ai constaté qu'après cette opération une solution de tannin pouvait rester plus de deux cents jours dans l'obscurité sans exercer d'absorption sensible sur l'oxygène renfermé avec elle dans le vase clos.

B. En laissant s'épuiser l'action physiologique jusqu'à ce que l'on soit assuré que le liquide est devenu complètement stérile.

Dans une expérience de ce genre, 26^{cc},5 de solution de tannin, contenant 0^{cc},265 de tannin, absorbèrent en deux cent deux jours, dans l'obscurité, 34^{cc},1 d'oxygène (soit 1^{cc},3 par centimètre cube de liquide), en produisant 19^{cc},5 de CO².

Cette combustion avait été l'effet du développement de quelques flocons mycodermiques. Le liquide, débarrassé de cette production par filtration, était complètement stérile. Dans cet état il fut partagé entre deux tubes scellés dont l'un resta dans l'obscurité et l'autre à la lumière. Au bout de douze jours, l'atmosphère du premier n'avait subi aucune modification sensible. Dans le second il y avait eu absorption de 5^{cc},4 d'oxygène pour 10 centimètres cubes de liquide avec production d'égal volume (5^{cc},4) de CO². Dans aucun il ne s'était reformé le moindre vestige d'êtres organisés.

8. Après ces études préliminaires j'ai abordé celle de la chlorophylle, et j'ai trouvé dans cette substance des propriétés analogues aux précédentes, mais beaucoup plus accusées, et dont l'étude poursuivie pourra, j'espère, donner des méthodes analytiques d'observation applicables aux phénomènes principaux de la vie végétale.

Dans un travail spécial j'indiquerai les méthodes employées, les particularités observées dans la préparation de cette substance, ainsi que sa formule chimique. Je rapporterai seulement ici succinctement quelques propriétés générales que j'ai de nouveau constatées après plusieurs savants, entre autres M. Morot, qui a consigné ses laborieuses et consciencieuses recherches dans une thèse imprimée en 1852.

9. La chlorophylle pure est une substance solide, noire, à reflets bleuâtres, de constitution résinoïde, très-facilement pulvérisable. Elle est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide chlorhydrique, les alcalis, etc. Les solutions neutres dans l'alcool ont une teinte jaune brunâtre, mais il suffit d'une goutte d'acide chlorhydrique pour leur communiquer une belle teinte bleue. La chlorophylle est une matière azotée.

10. La chlorophylle paraît toujours accompagnée dans les tissus végétaux d'une matière grasse de couleur jaune, molle, fusible

à une température de 30 à 40 degrés, saponifiable par les alcalis, soluble dans l'alcool, l'éther, etc., insoluble dans l'acide chlorhydrique. Cette matière n'est pas azotée; elle a été désignée par plusieurs observateurs sous le nom de *xanthophylle*.

11. La chlorophylle possède un très-grand pouvoir colorant. Ses solutions se conservent sans altération dans l'obscurité en présence de l'air; mais à la lumière solaire elles se décolorent complètement en peu de jours en absorbant l'oxygène. Voici une expérience.

21^{cc},5 de solution alcoolique, contenant 0^{cc},0731 de chlorophylle (soit seulement 0^{cc},0034 par centimètre cube), absorbèrent en moins d'un mois 37^{cc},4 d'oxygène (soit 1^{cc},7 par centimètre cube de solution), en produisant 3 centimètres cubes de CO².

En exprimant en poids l'oxygène absorbé, on trouve qu'il représente 0,72 de celui de la chlorophylle.

L'absorption d'oxygène a été trouvée sensiblement nulle dans un autre tube contenant de cette même solution et placé dans l'obscurité pendant un temps égal.

12. Cette inertie dans l'obscurité paraît aussi être propre aux solutions alcalines de chlorophylle. J'ai conservé pendant fort longtemps des solutions alcalines de chlorophylle sans voir faiblir leur coloration et sans observer d'absorption d'oxygène bien sensible. Cette inertie paraît bien remarquable lorsqu'on se rappelle la prédisposition à l'oxydation qu'exerce si énergiquement la présence des alcalis sur les acides tannique, gallique, pyrogallique, etc., et sur d'autres principes naturellement moins oxydables.

A la lumière les solutions alcalines de chlorophylle se décolorent très-rapidement en fixant l'oxygène.

13. Les solutions de xanthophylle ont une grande analogie avec celles de chlorophylle dans leur réaction à la lumière, sauf toutefois l'énergie de cette réaction qui est moindre.

11 centimètres cubes d'une solution alcoolique contenant 0^{cc},088 de xanthophylle ont absorbé, après vingt-trois jours d'insolation, 11^{cc},73 d'oxygène, en produisant 0^{cc},19 de CO².

Le rapport pondéral de l'oxygène absorbé à la xanthophylle est de 0,18; je n'ai jamais pu dépasser ce rapport, même en prolongeant beaucoup l'insolation.

5 centimètres cubes de cette même solution, contenant 0^m,084 de xanthophylle, sont restés dans l'obscurité pendant quatre-vingt-cinq jours. Au bout de ce temps, l'absorption d'oxygène ne dépassait pas 0^m,63.

14. Une solution aqueuse de xanthophylle saponifiée par la soude caustique fut introduite dans plusieurs tubes.

L'un d'eux, contenant 12^m,5 de solution, absorba à la lumière 96^m,8 d'oxygène en quinze jours.

Un autre, analysé après dix-sept jours dans l'obscurité, et contenant 5 centimètres cubes de solution, ne présenta aucun indice d'absorption.

15. En résumé, on voit que l'action de la lumière sur certains principes immédiats végétaux, et particulièrement la chlorophylle, se traduit par des phénomènes chimiques de nature inverse, suivant que ces principes sont soumis à l'influence de la vie dans les tissus végétaux ou bien isolés et soustraits à cette influence.

La vie et la lumière, agissant ensemble sur un organisme végétal, manifestent chimiquement leur action résultante par la décomposition de CO². Le végétal devient vert; la chlorophylle se produit.

La vie seule, sans la lumière, ne se manifeste plus que par des phénomènes de combustion; le végétal s'étiole.

Enfin, la lumière seule, sans la vie, ne produit plus également que des phénomènes d'oxydation. Le tissu végétal privé de vie se décolore à la lumière; la chlorophylle se détruit.

Cet antagonisme se trouve surtout posé par de nombreuses expériences, dans lesquelles j'ai fait l'application des méthodes précédentes aux tissus végétaux verts, vivants ou privés de vie. Je ferai bientôt connaître les résultats de ces expériences.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur le papier de Calabar; par M. BELL.

Pour préparer ce papier, on soumet à l'action de l'alcool concentré et bouillant, les fèves de Calabar réduites en poudre fine;

on filtre ensuite la solution et on l'évapore. On laisse refroidir alors la liqueur obtenue et on la filtre de nouveau. C'est dans ce liquide que l'on trempe le papier quatre fois successivement, en faisant attention qu'il soit parfaitement sec, avant de procéder à une nouvelle immersion.

Sous cette nouvelle forme, le physostigma a été employé par MM. Ogle et Hart.

Aujourd'hui on applique très-fréquemment le papier de Calabar, non-seulement parce qu'on peut ainsi doser le médicament, mais aussi parce que cette forme est commode et réussit toujours.

Dans ces derniers temps, M. Hart a eu l'idée de remplacer le papier par une substance susceptible de se dissoudre parfaitement dans les larmes sans causer la moindre irritation. Cette substance est la gélatine.

M. Hart a étendu cette innovation utile à la préparation de l'atropine, destinée aussi aux usages ophtalmologiques, et pour cela il procède de la manière suivante : il commence par purifier la gélatine, et il y ajoute ensuite une certaine proportion d'extrait de fève de Calabar ou d'atropine. Il a préparé avec cette substance de petites rondelles dures et flexibles, comparables aux pains à cacheter transparents qui se dissolvent complètement et promptement dans l'œil.

MM. Jobst et Hesse, de Stuggard, ont obtenu en traitant la fève de Calabar par l'alcool et l'extrait alcoolique par l'éther, un produit de couleur jaune brunâtre, amorphe, se séparant sous forme huileuse qu'ils regardent comme le principe actif de la fève de Calabar et auquel ils ont donné le nom de *Physostigmine* ou de *Calabarine*.

La fève de Calabar ne renferme qu'une petite quantité de cette substance et deux gouttes de sa solution aqueuse ont fait contracter la pupille d'une manière très-sensible. Pris à l'intérieur, ce poison agit comme l'acide cyanhydrique. (*Rép. de Pharm.*)

Action de la fève de Calabar sur l'économie, par M. CHRISTISON.

M. Christison ayant eu connaissance par des voyageurs des phénomènes que produisait la fève de Calabar, a voulu se

convaincre de la véracité de pareilles informations. On lui avait dit que, si le poison n'était pas vomé peu de temps après son ingestion, la conséquence inévitable serait la mort, celle-ci survenant parfois au bout d'une heure au milieu d'une insensibilité apparente et de légères convulsions.

Pour se rendre bien compte de la valeur de ces assertions, il a eu le courage de tenter l'épreuve sur lui-même, et voici le récit qu'il en a fait. Une première fois, il prit 36 centigrammes, c'est-à-dire environ la huitième partie d'une fève. Le seul symptôme qu'il observa fut un léger engourdissement dans les membres. Le lendemain il prit une dose plus forte (72 centigrammes), ou le quart d'une fève à peu près. Cinquante minutes après, il éprouva un léger vertige qu'il mit sur le compte de l'imagination. Il prit alors une douche qui, avec les frictions, put durer cinq à six minutes; le vertige fut alors très-net et accompagné de l'état de torpeur qu'on observe après l'administration de l'opium ou du hachisch à dose médicinale. Sûr alors de l'activité du poison à l'influence duquel il était soumis, il tâcha de s'en débarrasser en buvant de l'eau; mais il devint bientôt si faible, si engourdi et si abattu, qu'il s'étendit sur un lit et envoya chercher le docteur Simpson. Celui-ci accourut aussitôt et il le trouva très-pâle et très-abattu; les battements du cœur et le pouls étaient extrêmement faibles, tumultueux et irréguliers; les facultés mentales étaient conservées, mais il y avait une extrême faiblesse.

Le docteur Simpson ne voulut pas prendre sur lui toute la responsabilité et envoya chercher le docteur Maclagan, toxicologue très-distingué.

Les maux de cœur se firent sentir alors, mais les muscles abdominaux agissant très-faiblement, il ne put vomir; il renonça à tenter de nouveaux efforts et resta couché. Le mal de cœur ne tarda pas à disparaître pour ne plus revenir; il sentit l'engourdissement augmenter vers les muscles pectoraux et dans les articulations, et il essaya de le chasser en se contraignant à parler lentement et fermement afin de ne pas alarmer les personnes qui étaient près de lui.

Le docteur Maclagan trouva l'état du malade de tout point semblable à celui que produit l'aconit : le pouls et les batte-

ments cardiaques très-faibles, fréquents et plus irréguliers; la face très-pâle et une grande prostration; mais les facultés intellectuelles intactes. Il ne sentait en effet aucune espèce de douleur, d'engourdissement, de cuissons, et il ne souffrait pas de la grande faiblesse de l'action du cœur.

Tous les membres devinrent froids, avec un sentiment fort vague d'anéantissement, mais la chaleur entretenue aux pieds du malade le calma, et il fut encore plus soulagé par un grand sinapisme qui fut appliqué sur tout l'abdomen.

Peu à peu le pouls augmenta de volume, tout en restant irrégulier; le malade ne pouvait pas encore se tourner dans son lit, et quand il essayait de se placer sur le côté gauche, son attention fut réveillée aussitôt sur l'action du cœur qui devint extrêmement tumultueux, ce qui le força à demeurer encore sur le dos pour échapper à cette étrange sensation.

Deux heures après l'ingestion du poison, il s'assoupit et dormit pendant plus de deux heures, mais son esprit fut si agité qu'il n'eut pas conscience d'avoir dormi tout ce temps; après son réveil, l'action tumultueuse du cœur continua; une heure après, il prit une tasse de café fort, et éprouva promptement un changement indéfinissable; aussi, en examinant l'état du cœur, trouva-t-on que les pulsations étaient devenues parfaitement continues et régulières.

Dans la journée, le malade fut capable de quitter son lit; il fit un dîner passable, et le lendemain, après un bon sommeil, il se trouva assez bien.

La conclusion à laquelle M. Christison est arrivé, d'après l'expérience qu'il a faite sur lui-même, est que la principale propriété de la fève de Calabar consiste à paralyser le cœur.

Pour lui, la paralysie des extrémités est tout simplement apparente, et elle ne dépend que du défaut de détermination volontaire.

Il signale aussi l'efficacité du café, efficacité déjà constatée dans les empoisonnements par les substances narcotiques. (*Rép. de Pharm.*)

T. G.

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL

*De la séance de la Société de pharmacie de Paris,
du 7 décembre 1864.*

Le procès-verbal de la précédente séance est lu, mis aux voix et adopté. La correspondance manuscrite comprend :

1° Une lettre de M. Marcotte, qui demande à être porté sur la liste des candidats aux places de membres titulaires vacantes dans la Société. M. Marcotte est présenté par MM. Buignet et Desnoix.

2° Une lettre de M. Ad. Schaeuffele qui remercie la Société de l'avoir nommé membre correspondant.

La correspondance imprimée comprend : la revue de pharmacie de la République argentine, le journal de chimie médicale, le journal des connaissances médicales pratiques, l'*El restaurador pharmaceutico*, le journal de pharmacie de Lisbonne, le journal de pharmacie et de chimie, *the chemist and druggist*, le *Pharmaceutical journal*, le bulletin de la Société de médecine de Poitiers, la thèse de M. Baudrimont, soutenue au concours de l'agrégation de l'École de pharmacie. M. Roux, pharmacien de la marine à Rochefort, adresse à la Société une note sur les inconvénients de la conservation de l'eau dans les caisses de fer zingué, MM. Poggiale et Lefort présentent M. Roux comme membre correspondant.

L'ordre du jour appelle la nomination d'un vice-président et d'un secrétaire annuel pour l'année 1865 ; le scrutin donne les résultats suivants :

M. Tassard à l'unanimité est élu vice-président, M. Rouxin à l'unanimité est nommé secrétaire annuel.

M. Adrian propose de demander à M. le préfet de la Seine de donner aux rues avoisinantes de l'école de pharmacie, les noms des savants qui se sont illustrés dans cette profession ou dans les sciences qui s'y rapportent ; M. Robinet, qui appuie cette proposition, ayant eu de son côté la même idée, lit une liste de noms qui pourraient être recommandés à l'administration.

M. Schaeuffele désire que le nom de Pelletier ne soit pas oublié.

M. Vée expose les principaux résultats d'un travail qu'il poursuit sur les fèves du Calabar, dont le principe actif était resté inconnu jusqu'à ce jour.

La matière isolée par MM. Jobst et Hesse, et nommée par ces chimistes *physostigmine* étant évidemment complexe, M. Vée a traité la poudre de fèves du Calabar par l'alcool, repris l'extrait alcoolique par l'eau aiguisée d'acide tartrique, et agité avec de l'éther, les liqueurs préalablement sursaturées par le bicarbonate de soude. L'éther en s'évaporant a laissé déposer une substance cristallisable quand elle est convenablement purifiée, offrant les caractères d'un alcaloïde, pour lequel M. Vée propose le nom d'*ésérine*, et qu'il se réserve d'étudier avec plus de détails. Dans cette première communication M. Vée insiste spécialement sur les remarquables propriétés physiologiques de l'*ésérine*, qui produit à très-petites doses chez l'homme comme chez les animaux (lapins, cochons d'Inde), tous les effets observés dans l'empoisonnement par la fève du Calabar ou par son extrait; toutefois la contraction de la pupille observée par Fraser ne serait point un fait aussi constant que l'a prétendu cet observateur.

M. Buignet demande à M. Vée quel est le rendement qu'il a obtenu; ce dernier pense qu'en perfectionnant le procédé on pourrait obtenir de la fève du Calabar 2 millièmes d'*ésérine*.

M. Adrian lit au nom de M. Regnault et au sien un deuxième mémoire comprenant :

1° Des essais éthérométriques des divers éthers sulfuriques livrés par l'industrie;

2° Une étude sur la rectification et la purification de l'éther sulfurique;

3° Une détermination analytique de la véritable composition qu'il convient d'assigner à l'éther médicinal faible dit à 56° Baumé;

4° Une série d'expériences et de tableaux au moyen desquels on peut obtenir un mélange éthéroalcoolique d'une densité et d'une composition fixes, depuis l'éther pur jusqu'à l'éther médicinal à 56°.

M. Homolle présente à la Société un échantillon de sulfate d'alumine et de zinc obtenu en saturant par l'oxyde de zinc, le sulfate d'alumine provenant de la calcination ménagée de l'alun d'ammoniaque ; plusieurs membres élèvent des doutes sur l'existence de ce sulfate double comme combinaison définie. M. Desnoix dit avoir vu ce sel parfaitement cristallisé, obtenu par un procédé particulier.

La Société se forme en comité secret pour entendre un rapport de M. Lefort, sur les candidats au titre de membres résidents de la Société.

M. le président procède à la nomination de trois commissions, savoir :

1° Une commission chargée d'examiner les titres de M. Marcotte ; elle est composée de MM. Schaeuffele, Ducom et Hébert.

2° Une commission composée de MM. Vuaflard et Blondeau père pour examiner les comptes du trésorier.

3° Une commission composée de MM. Duroziez et Deschamps d'Avallon chargée de faire un rapport sur l'état des archives de la Société.

La séance est levée à quatre heures.

CHRONIQUE.

A la suite du brillant concours qui a eu lieu récemment à l'École supérieure de pharmacie de Paris, quatre agrégés ont été nommés : MM. Alph. Milne Edwards et Baudrimont pour Paris ; M. Planchon pour Montpellier, et M. Cauvey pour Strasbourg.

Voici le texte de l'arrêté qui concerne MM. Milne Edwards et Baudrimont :

« Le ministre secrétaire d'État au département de l'instruction publique

« Arrête :

« Sont institués agrégés pour entrer en exercice à partir du 1^{er} janvier 1865, près l'École supérieure de pharmacie de Paris,

« MM. :

« Milne Edwards (Alphonse), attaché à la section d'histoire naturelle (zoologie.)

« Baudrimont (Ernest-Marie-Victor), attaché à la section de pharmacie. »

— Par décret impérial du 30 octobre 1864, M. Capdelé, pharmacien major, a été nommé chevalier de la Légion d'honneur.

Souscriptions pour la statue de VAUQUELIN.

| | |
|--|-------|
| Souscription précédente. | 1,807 |
| MM. Charles (de l'Institut) (1). | 25 |
| Genevoix. | 5 |
| Lefort. | 20 |
| Mayeur, pharm. à Navarren. | 5 |
| | <hr/> |
| | 1,862 |

REVUE MÉDICALE.

*Propriétés chimiques, physiologiques et thérapeutiques
de l'iodoforme; par M. le Dr J. RIGHINI.*

I. L'iodoforme, au point de vue de ses propriétés chimiques, ressemble au chloroforme : c'est un iodure de formyle; on le prépare par l'action mutuelle de l'iode, de l'alcool, du carbonate de soude et de l'eau. Il se dépose en écailles d'un jaune vif, friables et molles, d'un goût légèrement astringent, et dont l'odeur est légèrement alliée.

Il s'évapore à l'air en petite quantité, il est vrai, même à basse température, et se sublime à une plus haute température et à 120°; la vapeur est décomposée en carbone, acide hydriodique et iode.

(1) M. Charles a versé en même temps 25 francs pour la statue de Parmentier.

Il est légèrement soluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans l'alcool et l'éther.

II. On institua une série d'expériences pour déceler l'iode dans les divers liquides organiques et produits d'excrétion chez des personnes traitées par l'iodoforme. On le retrouva dans le sang d'une femme qui avait été traitée avec succès par l'emploi de ce médicament, pour une hypertrophie aiguë du corps thyroïde. On retrouva également de l'iode dans la salive et la sueur de plusieurs personnes qui avaient pris de l'iodoforme; on en retrouva également des traces dans le lait d'une nourrice à laquelle on avait fait prendre de l'iodoforme pour agir indirectement sur son nourrisson scrofuleux et rachitique.

On retrouva également l'iode dans les larmes, le mucus nasal, le flux menstruel, dans l'urine, la bile, les matières fécales et même dans les eaux de l'amnios.

III. Par l'administration lente et continue de l'iodoforme à l'intérieur, on observa une hypersécrétion du foie, du poulmon et surtout des glandes salivaires et des reins. On n'observa jamais d'émaciation, mais au contraire une légère augmentation dans la graisse produite.

La langue et l'œsophage n'étaient pas irrités par l'iodoforme, et les glandes mammaires n'étaient pas devenues sensibles et douloureuses comme dans l'emploi de l'iodure de potassium et de l'iode lui-même.

IV. L'iodoforme peut être donné sans danger à des doses élevées, que l'on peut porter successivement jusqu'à 3 grammes par jour; mais après de très-fortes doses, M. Maître observa des apparences d'iodisme. Chez les animaux inférieurs, l'iodoforme agit comme poison, mais à de très-hautes doses. Quand il est employé à l'intérieur, l'iodoforme se combine en partie avec des substances protéiques pour former des albuminates solubles, qui sont facilement absorbés, et en partie avec de l'amidon, parce qu'il y a dans les aliments des matières amylacées pour former de l'iodure d'amidon sous l'influence du suc gastrique, et probablement pour être expulsé non digéré avec les matières fécales.

V. On a donné une longue liste de maladies dans laquelle on prétend que l'iodoforme a été administré avec avantage, telles

que la phthisie, la scrofule, les aménorrhées, dysménorrhées, métrorrhagies, tumeurs, impuissances, ozènes, blennorrhagies et accidents ophthalmiques, exanthèmes rebelles, périostites, affections tuberculeuses de la peau et des membranes muqueuses, ulcérations profondes, etc.

On a prétendu qu'on avait également obtenu des succès en employant la solution alcoolique d'iodoforme dans la névralgie chronique, le lumbago, le rhumatisme.

On recommande aussi l'emploi des suppositoires avec du beurre de cacao et de l'iodoforme.

On a également préparé des cigarettes avec des feuilles de belladone saupoudrées d'iodoforme ou trempées dans un soluté alcoolique de cette même substance.

On en fait également, en l'associant à d'autres substances, des liniments, onguents, gargarismes. (*Dublin Med. presse et Gaz. des hôpitaux*).

***Empoisonnement mortel par l'emploi endermique de l'atropine ;
par le D^r H. PLOSS, à Leipzig.***

Un homme de trente-trois ans est pris d'une affection du larynx, que l'auteur regarde comme de nature syphilitique. La famille demande un consultant. Celui-ci regarde la maladie comme une simple laryngite et propose l'application d'un vésicatoire autour du cou. Le lendemain, le même médecin propose de panser le vésicatoire avec une pommade composée de 3 grains (15 centigrammes) de sulfate d'atropine sur 2 gros (8 grammes) d'axonge. Comme on ne connaissait l'atropine que depuis peu de temps, l'auteur ignorait les doses auxquelles on pouvait l'administrer. Néanmoins il fit part de ses craintes à son imprudent confrère, qui ne tint aucun compte de ses observations. Quelques minutes après l'application de la pommade, le malade s'élance subitement de son siège, en proie à une angoisse indescriptible; il court dans la chambre disant qu'il étouffe, que tout son sang se porte à sa tête, que tout est noir devant ses yeux et qu'il lui semble qu'on l'étrangle. Il arrache en fureur son emplâtre et tombe sur son canapé, les yeux fixes et le visage en feu. La dysphagie et la dyspnée augmentent de

plus en plus. Pupilles énormément dilatées, roulement convulsif des yeux, injection de la conjonctive; convulsions cloniques de tous les membres, comme dans les violents accès de chorée; respiration très-fréquente; pouls à 140 et 150; le malade ne peut articuler aucune parole. On tenta de faire une saignée, mais on ne put y parvenir à cause des mouvements convulsifs continuels. Impossible de rien introduire par la bouche ni le rectum. Cet affreux état empira rapidement. Bientôt la respiration devint entrecoupée, le pouls filiforme, et le malade mourut deux heures à peine après l'application de la pommade. (*Gaz. médicale de Paris*).

Empoisonnement par la fève du Calabar.

La ville de Liverpool a été récemment le théâtre d'une série d'empoisonnements par la fève du Calabar qui ne confirment que trop les conclusions des travaux publiés jusqu'à ce jour sur les propriétés toxiques de cette substance. Voici dans quelles circonstances. Une certaine quantité de ces fèves provenant d'un navire avaient été jetée avec d'autres détritns sur un terrain inculte, et tentèrent la convoitise d'un certain nombre d'enfants, la plupart irlandais. Quarante de ces petits malheureux, âgés de deux à treize ans, en mangèrent. Un malaise épouvantable suivit bientôt cette imprudence. Ils tombaient comme des hommes ivres. Une petite fille sentait ses jambes se dérober sous elle, elle ne pouvait se tenir debout, tous les objets qu'elle voyait lui paraissaient doubles, et chez tous le symptôme le plus saillant et le plus menaçant était une prostration extrême des forces; les extrémités des enfants soutenus sur les genoux de leurs parents s'en allaient comme des masses inertes. Le pouls était petit et faible, la surface cutanée refroidie et recouverte dans quelques cas d'une sueur froide. Les souffrances paraissaient être modérées. Chez quelques-uns, coliques après l'ingestion des fèves, vomissements et diarrhées peu intenses, sans apparence cholérique. Pas de convulsions, de crampes, ni de symptômes cérébraux. L'examen des pupilles n'eut lieu que chez un petit nombre et tardivement: un seul enfant présenta

un rétrécissement égal à celui que présente un empoisonnement mortel par l'opium. Un seul enfant cependant mourut. A l'autopsie, on ne remarqua guère d'autre lésion qu'une flaccidité extrême de tout le cœur. Le ventricule gauche n'était pas contracté comme on le trouve habituellement chez les personnes qui succombent subitement en pleine santé, et il contenait à peu près autant de sang que le ventricule droit. L'estomac et l'intestin contenaient une grande quantité de matières à demi liquides, tout à fait analogues à une émulsion d'amandes ou à des noix à moitié digérées.

Le nombre de fèves ingérées paraît avoir été assez variable. Une petite fille qui en avait mangé douze se rétablit assez rapidement; une autre qui n'en avait mangé que deux, éprouva des accidents extrêmement graves. Quant au petit garçon qui succomba, on pense qu'il en avait ingéré six. (*Medical Times and Gazette et Archives de médecine*, décembre 1864.)

De l'alcaloïde de la fève de Calabar et expériences physiologiques avec ce même alcaloïde; par MM. Amédée VEB et Manuel LEVEN.

Depuis plusieurs mois, l'attention des physiologistes et des médecins a été vivement attirée par les propriétés spéciales de la fève du Calabar. Cette semence, connue de quelques naturalistes seulement pendant plusieurs années, occupe aujourd'hui une place importante dans la matière médicale; plusieurs accidents, dont le dernier a causé la mort d'un enfant et mis en danger l'existence d'un grand nombre d'autres, sont venus montrer l'intérêt qui s'attache à l'exacte détermination de ses propriétés physiologiques.

Mais un élément important a manqué jusqu'ici pour cette étude : on n'a pas réussi à isoler la matière qui donne à la fève du Calabar son action toxique. La tentative la plus sérieuse qui ait été faite dans ce but est due à MM. Jobst et Hesse. Ces chimistes ont obtenu, par un procédé compliqué, une matière d'un jaune brun, amorphe, se séparant de ses dissolvants sous la forme de gouttes huileuses à réaction alcaline, vénéneuse à dose

très-faible, qu'ils ont considérée comme un alcaloïde, lui imposant le nom de *physostigmine*. Le nom d'*ésérine*, plus euphonique et préférable à notre avis, a été également proposé pour le principe actif encore inconnu de la fève du Calabar.

La physostigmine de MM. Jobst et Hesse ne possède certainement pas les caractères d'un principe immédiat; c'est, comme l'expérience nous l'a montré, un mélange de plusieurs corps dont un alcaloïde cristallisable forme une notable partie. L'un de nous a pensé qu'on obtiendrait dans l'analyse de la fève du Calabar un résultat plus satisfaisant en adoptant un procédé d'extraction plus simple pour éviter les chances d'altération qui résultent de l'évaporation répétée de dissolutions aqueuses et de l'action des réactifs employés. La marche suivie ne diffère pas sensiblement de celle qui a été conseillée par M. Stas pour les recherches des alcaloïdes dans les organes d'un animal empoisonné.

La fève du Calabar, réduite en poudre fine, est épuisée par l'alcool à 95 (centésimaux) employé froid. Les liqueurs alcooliques, distillées avec précaution, en commençant par les plus étendues, laissent un extrait qu'on mélange intimement avec de l'acide tartrique en dissolution concentrée; après un contact suffisamment prolongé, on étend d'eau, on filtre, puis on sursature la liqueur filtrée avec du bicarbonate de potasse en poudre; on filtre de nouveau, et l'on agite à plusieurs reprises avec de l'éther, qui laisse par l'évaporation l'alcaloïde mélangé de substances étrangères. On le dessèche en l'exposant sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique et on le reprend par l'éther anhydre qui le laisse déposer à peu près pur. Par des cristallisations répétées, soit dans l'éther, soit dans l'alcool, on parviendrait sans doute à le débarrasser entièrement de la matière colorante rouge qui l'accompagne; mais elle y adhère avec tant d'opiniâtreté qu'il est très-difficile d'en séparer les dernières traces si l'on opère sur des quantités un peu grandes.

L'*ésérine* est solide, cristallisable, douée d'une saveur très-faiblement amère, qui ne se développe que lentement. Elle est soluble dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, fort peu dans l'eau, à laquelle elle communique cependant une réaction franchement alcaline. Les cristaux sont des lamelles très-minces, de

forme rhombique parfaitement régulière, ou altérée par des modifications sur les angles obtus, se colorant dans la lumière polarisée. Les acides dissolvent facilement l'*ésérine*, et les dissolutions ainsi obtenues précipitent par les réactifs généraux des alcaloïdes. Chauffée sur une lame de platine, elle fond, répand d'abondantes vapeurs blanches, et brûle sans résidu. Ses sels, presque tous solubles, seront l'objet d'une étude ultérieure. L'*ésérine* en dissolution agit promptement sur la pupille humaine. Une seule goutte d'une dissolution *au millième* introduite dans l'œil suffit pour produire une contraction excessive et persistante.

Dans un second article où les auteurs rendent compte de quatre expériences comparatives avec l'extrait de la fève de Calabar et l'alcaloïde *ésérine*, ils signalent :

1° La puissance de cet alcaloïde, qui frappe successivement le système musculaire depuis les membres inférieurs jusqu'à la tête;

2° La dilatation de la pupille aussi fréquente que la contraction;

3° La mort paraissant provoquée par l'arrêt des battements du cœur. (*Gaz. médicale. — Comptes rendus de la Société de biologie.*)

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur la pulvérisation du phosphore; par M. BLONDLot (1). — On sait que, pour diviser le phosphore, il suffit de le faire fondre sous l'eau et de l'agiter ensuite jusqu'à complet refroidissement. Un habile chimiste allemand (2), M. Boettger, ayant remarqué que l'on obtient une poudre beaucoup plus fine si l'on substitue de l'urine à l'eau simple, a été conduit à attribuer ce résultat à la présence de l'urée. Du reste, cette prétendue action spéciale de l'urine, généralement admise aujourd'hui, n'a

(1) Communiqué par l'auteur.

(2) V. ce journal t. XI., p. 79.

trouvé aucune explication plausible. Or, en cherchant à m'en rendre compte, voici ce que j'ai constaté. L'urée étant un cyanate d'ammoniaque, je me suis d'abord demandé si tout autre sel ammoniacal ne produirait pas le même effet; ce que l'expérience n'a pas tardé à me démontrer. Partant de là, j'ai cherché si toute autre dissolution saline n'agirait pas de même, et j'ai reconnu qu'effectivement, avec des dissolutions saturées de chlorure de sodium, de sulfate de soude, d'alun, etc., ou même de sucre ou autre substance analogue, on obtient une poudre aussi fine qu'avec l'urée. Dès lors, tout le merveilleux du phénomène disparaît pour faire place à une simple question de densité.

Action de l'oxygène sur les métaux; par M. SCHOENBEIN (1). — Lorsque les métaux sont soumis à une oxydation lente, M. Schoenbein admet que les choses se passent comme pour le phosphore dans la préparation de l'ozone, c'est-à-dire que l'oxygène neutre se dédouble en \bar{O} et \bar{O}^+ , ozone et antozone, dont le premier s'unit avec le phosphore ou les métaux, tandis que le second se combine avec l'eau pour former de l'eau oxygénée. C'est là ce que l'auteur appelle la polarisation chimique de l'oxygène.

De sorte qu'en agitant un amalgame de *plomb* avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, il se formera du sulfate de plomb et de l'eau oxygénée. Toutefois, la proportion d'antozone produite dans cette circonstance n'est pas égale à celle de l'ozone, en apparence du moins, parce que l'eau oxygénée formée est décomposée par le plomb métallique de l'amalgame; de là vient aussi qu'on y trouve d'autant moins d'eau oxygénée qu'on fait durer plus longtemps l'agitation du mélange. Le sulfate de plomb produit, contient un peu de PbO^2 , et bleuit sensiblement l'empois d'amidon ioduré.

L'amalgame employé était formé de 200 parties de mercure pour 1 de plomb; l'eau acidulée contenait 1/500 de SO^2, HO . L'eau paraît être sans action sur cet amalgame.

(1) *Journ. prakt. Chem.*, t. XCIII, p. 24-59.

A l'état sec, l'oxygène n'agit pas sur le plomb; à l'état humide il se dédouble, donne lieu à HO^2 et à PbO^2 mêlé de PbO par suite de sa réduction partielle en présence de l'eau oxygénée, laquelle, en sa qualité d'antozonide, décompose facilement ce peroxyde, qui est un ozonide, et le réduit à l'état de PbO . L'expérience de M. Schoenbein a été faite avec du plomb d'arbre de saturne; agitant ce métal dans un flacon avec de l'eau et de l'oxygène, le liquide devient laiteux dans peu de minutes et acquiert la propriété de bleuir l'empois d'amidon ioduré, préalablement aiguisé d'acide chlorhydrique. Cette oxydation a lieu même dans l'obscurité avec de l'oxygène non insolé. L'oxyde de plomb même sec, tel que le massicot, décompose l'eau oxygénée avec effervescence, mais ce n'est pas par voie catalytique, comme on l'avait cru, mais bien en passant d'abord à l'état de PbO^2 , lequel étant incompatible avec HO^2 , donne lieu à une désoxydation subséquente; toutefois il reste assez de peroxyde pour bleuir l'empois ioduré et acidulé.

Le *thallium* se comporte en général comme le plomb : inaltérable dans l'oxygène pur et sec, peu altérable dans l'ozone exempt d'eau, il se recouvre promptement de TlO^2 dans l'oxygène ozoné humide. Ce peroxyde prend également naissance quand on remplace le métal par son protoxyde. Ainsi, qu'on écrive sur du papier soit avec du thallium, soit avec une dissolution de TlO , les caractères bruniront pour peu que le papier ait été plongé dans une atmosphère d'oxygène ozoné. Le carbonate de thallium se comporte de même, bien qu'avec plus de lenteur.

Le peroxyde de thallium est réduit en protoxyde par l'eau oxygénée, ce qui prouve que TlO^2 est un ozonide (1); le papier bruni, comme on vient de le voir, se décolore promptement dans l'eau oxygénée.

Le métal brunit peu à peu dans le liquide en se recouvrant

(1) M. Schoenbein voit dans ce fait un motif pour éloigner le thallium des métaux alcalins dont les peroxydes sont des *antozonides*, et par conséquent, pour le rapprocher du plomb dont le peroxyde est réductible par l'eau oxygénée comme l'est TlO^2 . Il est vrai que le savant chimiste ne voit ici le thallium que sous un seul aspect. (V. plus haut, t. XLIV, p. 262.)

d'une couche de peroxyde, qui ne tarde pas à se réduire à l'état de protoxyde restant en dissolution. Ce dernier ne paraît pas susceptible de s'oxyder davantage par l'eau oxygénée.

Ce peroxyde se forme également lorsqu'on agite avec de l'eau acidulée un amalgame de thallium.

On sait par Thénard que l'eau oxygénée est décomposée par le nickel métallique et par l'hydrate de son protoxyde. M. Schoenbein dit que cette décomposition n'est pas due à un effet catalytique, attendu que ni le métal ni l'oxyde ne sortent intacts de l'épreuve. Le premier se recouvre de Ni^2O^3 , et le second en contient aussi, car l'un et l'autre bleussent l'empois ioduré, acidulé; mais comme, d'un autre côté, le peroxyde de nickel est un ozonide, on comprend qu'il ne peut pas persister en présence de l'eau oxygénée : de là le dégagement d'oxygène précédemment attribué à un phénomène de contact.

On admettait, à tort également, qu'à la température ordinaire, l'oxygène est sans action sur le nickel même en présence de l'eau, M. Schoenbein fait voir que dans cette circonstance, ce métal se recouvre d'une pellicule très-mince de Ni^2O^3 semblable à celle produite par l'immersion dans l'eau oxygénée.

Il en est du cobalt comme du nickel, à l'énergie près, qui est plus grande. Une goutte d'acide sulfurique active la peroxydation du cobalt lorsqu'on opère avec de l'eau pure.

Les phénomènes généraux sont également les mêmes avec le bismuth; toutefois l'oxydation est bien plus lente quand on opère avec de l'eau pure dans une atmosphère d'oxygène.

L'acide bismuthique décompose énergiquement l'eau oxygénée; il est vrai que l'action se ralentit peu à peu, mais l'oxyde restant conserve la propriété de bleuir l'iodure d'amidon acidulé.

Nouveaux réactifs pour l'eau oxygénée; par M. SCHOENBEIN (1). — A tous les réactifs que l'auteur a fait précédemment connaître, il faut ajouter celui qu'il obtient en appliquant le fait qui vient d'être constaté, savoir que les hydrates des prot-

(1) *Journ. prakt. Chem.*, t. XCIII, p. 60.

oxydes de Ni, Co, Pb et Bi acquièrent, en présence de l'eau oxygénée, la propriété de bleuir l'empois d'amidon ioduré, contenant un peu d'acide sulfurique libre. Voici comment il faut faire l'expérience afin de dénoter promptement la présence d'une petite quantité d'eau oxygénée.

Dans le liquide à examiner, on verse une ou deux gouttes d'un sel de nickel, de cobalt, etc.; on précipite par quelques gouttes de potasse, on ajoute un peu d'empois ioduré, très-étendu, et enfin un peu d'acide acétique ou d'acide sulfurique affaibli, moyennant quoi la coloration bleue caractéristique ne tarde pas à se développer.

Si par exemple on agite, pendant quelques secondes seulement, 100 grammes d'eau distillée avec 200 grammes de copeaux de zinc amalgamé et de l'air ou de l'oxygène, le liquide surnageant ne manquera pas de bleuir avec le réactif indiqué, preuve de la présence de l'eau oxygénée.

Combinaisons de l'acide chloroazoteux avec les acides chlorométalliques; par M. WEBER (1). — D'après M. Weber, le composé qu'on obtient en faisant arriver dans du bichlorure d'étain, la vapeur ou acide chloroazoteux $\text{Az O}^2 \text{Cl}$ qui se dégage de l'eau régale en ébullition (ce *Journ.*, t. 34, p. 501) doit être représenté par la formule



L'auteur a également obtenu un composé défini $\text{Sb Cl}^3 + \text{Az O}^2 \text{ Cl}$ en faisant arriver de l'acide chloroazoteux dans du pentachlorure d'antimoine qui absorbe rapidement les vapeurs de cet acide; il se produit une matière jaune rappelant la fleur de soufre. Elle est déliquescente, se décompose dans l'eau, mais se dissout sans résidu dans l'eau contenant de l'acide tartrique. Chauffée, elle se vaporise sans fondre, se condense ensuite en liquide, lequel se solidifie par *refroidissement*.

(1) *Ann. chem. pharm.*, t. CXXIII, p. 249.

Sur le potassium, par M. KUHNEMANN (1). — **Sur les peroxydes de potassium et de sodium**, par M. HARCOURT (2). — Pour la fabrication du potassium il y a, selon M. Kuhnemann, de l'avantage à employer du tartre brut carbonisé contenant environ 10 pour 100 de carbonate de chaux. Toutefois, malgré les précautions qu'il a pu prendre, il n'a jamais obtenu, en potassium, plus de 12 pour 100 de la potasse employée.

La substance explosive qui, comme on sait, se forme à cette occasion, doit, selon l'auteur, son existence en grande partie à la présence de la potasse anhydre. D'une part cet oxyde passe facilement à l'état de peroxyde quand il est exposé à l'air et de l'autre, il se dissout dans l'eau en dégageant de la chaleur. Comme il y a toujours du charbon très-divisé en présence, il se forme facilement une matière explosive quand la potasse anhydre a eu le temps de se peroxyder.

C'est pour cela que le résidu des bouteilles à potassium ne devient dangereux qu'au bout d'un certain temps.

C'est à M. Harcourt qu'on doit la connaissance du fait de l'absorption d'oxygène par l'oxyde de potassium anhydre. Le produit a pour formule KO^{I} et non pas KO^{II} comme on le croyait; il est de couleur jaune, et fond à 380° . Il absorbe rapidement l'eau en abandonnant de l'oxygène. L'auteur l'obtient avec l'oxyde anhydre qu'il prépare dans un ballon rempli d'azote et tenant du potassium en fusion; on y fait arriver peu à peu de l'air sec et privé d'acide carbonique; d'abord le métal se recouvre d'une pellicule bleue, puis il arrive un moment où l'on voit se produire une étincelle donnant lieu à un nuage blanc d'oxyde; en même temps la pellicule bleue (3) devient blanche, puis elle disparaît sur le métal fondu qui se recouvre de verrues et de dendrites rappelant l'argent mat; enfin le potassium s'étale sur la paroi du vase, mais au bout de trois heures il est devenu solide, et s'est converti en une poudre amorphe

(1) *Chem. centrabl.*, 1864, p. 491.

(2) *The Journ. of Quarl chem. soc.*, t. XIV, p. 276.

(3) Qui est probablement le quadrantoxyle de H. Rose (ce journ., t. XLV, p. 450). J. N.

qui se transforme en peroxyde KO^2 , sous l'influence d'un courant d'oxygène.

La peroxydation du sodium offre quelque analogie avec celle du potassium. Le peroxyde de sodium a pour formule Na O^2 ; il est d'une blancheur parfaite, il jaunit à chaud pour redevenir blanc par le refroidissement; déliquescent, il s'échauffe en présence de l'eau et émet dès lors de l'oxygène dont la chaleur hâte l'expulsion. Abandonnée sur de l'acide sulfurique, la dissolution aqueuse donne lieu à des cristaux tabulaires $\text{Na O}^2 + 8\text{HO}$ qui perdent 6 équivalents d'eau à l'air sec en laissant un hydrate $\text{Na O}^2 + 2\text{HO}$.

A la chaleur rouge, ce bioxyde est réduit par l'argent qui à cette occasion forme de l'oxyde pouvant être isolé par traitement avec l'eau; toutefois, cet oxyde est très-porté à se réduire en présence du bioxyde de sodium non décomposé.

Des faits analogues se passent avec le téetroxyde de potassium. Chauffé seul, celui-ci, il est vrai, devient d'abord orange puis noir; mais, par le refroidissement, il contracte une cassure cristalline et redevient jaune. A une température plus élevée, il se décompose en abandonnant de l'oxygène.

Les deux déflagrent avec le soufre, oxydent l'iode et se réduisent au contact de l'oxyde de carbone.

Mais le protoxyde d'azote est sans action sur le peroxyde de potassium, tandis qu'avec celui de sodium, il forme de l'azote libre et de l'azotite de potasse. A une température supérieure à 150° , Na O^2 absorbe le bioxyde d'azote et forme de l'azotite de potasse. Dans les mêmes circonstances, KO^2 donne lieu à un mélange d'acide hypoazotique, d'azotite et d'azotate de potasse.

Sur le verre opaque, par M. SCHUB (1). — Le verre opaque contient d'habitude de 20 à 30 p. 100 de phosphate de chaux qui lui communique l'aspect opalin et la translucidité qui le font rechercher. Le phosphate employé à cet usage est ordinairement préparé avec des os et notamment avec des os de mouton.

(1) *Polyt. Journ.*, CLXVII, p. 27.

Or, la confection d'une poudre d'os convenable n'étant pas sans difficulté, l'auteur a cherché à tourner celle-ci au moyen d'un phosphate calcaire d'une qualité invariable et pense avoir réussi en se servant d'un guano contenant 78.80 p. 100 de ce phosphate, plus du phosphate de magnésie 6.13 p. 100.

Ces phosphates s'y trouvent naturellement dans un état de très-grande division; on les obtient propres à l'usage voulu, en soumettant le guano à une calcination appropriée, de façon à obtenir un résidu blanc. La perte est d'environ 25 p. 100.

C'est à Stettin que M. Schür est établi. Son verre opalin se fabrique à l'aide d'un mélange dont voici les éléments :

| | |
|-------------------------------|---------|
| Sable quarzeux | 90 kil. |
| Potasse | 35 — |
| Soude calcinée | 05 — |
| Sel marin | 04 — |
| Azotate de potasse | 03 — |
| Minium exempt de cuivre . . . | 10 — |
| Phosphate extrait du guano . | 250 gr. |
| Borax | 1500 — |

Le produit est d'un blanc de lait irréprochable et se travaille à merveille, les chutes et les tessons peuvent, sans inconvénient, rentrer dans la fabrication qui se fait en vase clos; une opération est terminée en moins de douze heures.

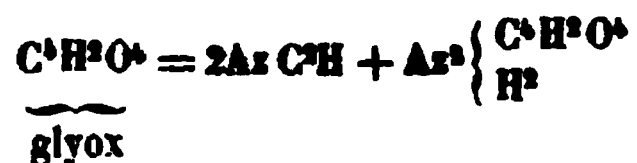
Sur un nouvel isomère de l'acide tartrique; par M. Schöyen (1). — L'aldéhyde ainsi que ses homologues, se combinent, comme on sait, avec l'acide cyanhydrique pour donner lieu à des acides monobasiques. M. Schöyen a pensé qu'en pareil cas, les aldéhydes polyatomiques doivent donner lieu à des acides polybasiques. L'expérience a justifié cette manière de voir.

1 vol. de *glyoxal* (c'est l'aldéhyde de l'acide oxalique) étendu de huit fois son poids d'eau, étant additionné peu à peu d'une dissolution d'acide cyanhydrique à 18 pour 100, l'union a lieu aussitôt; toutefois, quand l'odeur cyanhydrique cesse de disparaître, on arrête la réaction; la quantité d'acide cyanhydrique

(1) *Ann. chem. pharm.*, t. CXXXII, p. 156.

employée correspond à environ 2 vol. Un excès donnerait lieu à des produits ulmiques.

L'auteur interprète la réaction par l'équation



Par l'évaporation, le liquide brunit, et finit par émettre une odeur de caramel; mais si, avant de chauffer, on ajoute de la potasse ou de la baryte, il se dégage de l'ammoniaque, et il se produit un acide isomère du tartrique, et que l'auteur appelle improprement *glycotartrique* (1).

On maintient au bain-marie tant qu'il se dégage de l'ammoniaque. Ensuite on neutralise par de l'acide acétique le liquide brun, on décolore avec du noir animal et on précipite par de l'acétate de plomb; puis on recueille, etc., et on décompose par HS, ce qui donne un acide incolore, lequel, réduit à consistance sirupeuse et abandonné sur de l'acide sulfurique, cristallise en prismes obliques.

Très-soluble dans l'eau, le nouvel isomère est déliquescent; il supporte, sans s'altérer, une température de 100° C.; à une température plus élevée, il émet une odeur qui rappelle l'acide tartrique.

Ses sels sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Le glyotartrate acide de potasse est très-soluble; les chlorures de calcium et de baryum précipitent les glyotartrates en blanc, de même que l'acétate de plomb et l'azotate d'argent; ces deux derniers précipitent même l'acide libre.

Le nouvel acide préserve le sesquioxyde de fer de la précipitation par les alcalis. Son sel d'argent brunit rapidement à chaud; chauffé avec de l'ammoniaque, il laisse déposer de l'argent métallique.

J. NICKLÈS.

(1) Nous disons *improprement*, parce qu'on ne manquera pas de le confondre avec l'acide *gluco-tartrique* que M. Berthelot a obtenu au moyen de l'acide *tartrique* et du *glycose* ou *glucose*. Peut-être évitera-t-on la confusion en se rapprochant davantage du nom de l'aldéhyde (*glyoxal*) qui a servi à la préparation; l'expression *glyotartrique* nous paraît remplir cette condition.

Expériences et observations sur l'éther sulfurique médical.

Par MM. J. REGNAULD et ADRIAN.

Dans un précédent mémoire (1), nous avons démontré l'insuffisance des moyens employés pour apprécier la richesse de l'éther sulfurique. Nous avons été conduits par nos recherches successives à une méthode éthérométrique qui, grâce à deux essais densimétriques exécutés sur un même éther, permet de faire en un temps très-court une véritable analyse, et de connaître la composition d'un produit en éther, en alcool et en eau. Pour terminer, il reste à faire l'application des faits généraux que nous avons exposés à l'éther sulfurique considéré au point de vue de ses usages en pharmacie.

De l'éther sulfurique et de sa purification. — Les procédés réguliers de fabrication de l'éther sulfurique datent surtout des expériences fondamentales de M. Boullay (2), des travaux théoriques de M. Liebig (3) et des observations pratiques de M. Guibourt (4) et de Soubeiran (5). Les traités modernes de chimie et de pharmacie décrivent ces procédés dans toutes leurs phases avec des développements suffisants pour qu'il soit superflu de les reproduire de nouveau. Cependant depuis que la production de l'éther est sortie du domaine des opérations pharmaceutiques proprement dites, il n'est peut-être pas sans utilité d'examiner rapidement la nature des éthers obtenus dans l'industrie. Toutes les pharmacopées françaises mentionnent un éther médical; il est permis de penser que si cette expression ne s'applique pas à l'éther pur, elle convient seulement à un liquide dont la composition est toujours identique. D'après cela, il est important de

(1) *Journal de pharm. et de chim.*, mars 1864.

(2) *Journal de pharm.*, 1^{re} série, t. I, p. 97.

(3) *Annales de chim. et phys.*, t. LIX, 2^e série.

(4) *Pharmacopée raisonnée*, p. 655.

(5) *Journal de pharm.*, t. XXVI, 2^e série.

connaître ce qu'est en réalité l'éther sulfurique sur lequel le pharmacien opère pour le priver des principes étrangers dont quelques-uns doivent être soigneusement éliminés avant que cette matière soit susceptible de recevoir une application thérapeutique.

Il est d'usage dans l'industrie de livrer l'éther offrant trois titres différents ; ces titres sont 65°, 62° et 56° de l'aréomètre de Baumé. On comprend que l'on ait adopté le premier titre (65° B.), qui correspond sensiblement à la densité de l'éther pur, et le troisième (56° B.), qui convient, s'il est bien défini, à un liquide éthéro-alcoolique nécessaire pour la préparation de solutions dont l'activité est le résultat du mélange de l'éther à des principes immédiats que l'alcool enlève mieux que lui aux bases médicamenteuses.

Mais c'est en vain que l'on cherche sur quel principe on s'est fondé pour le choix du titre (62° B.), qui est presque exclusivement adopté par les fabricants d'éther. Avant de procéder à nos expériences ultérieures sur la composition qu'il paraît convenable d'assigner à l'éther alcoolisé employé comme agent de dissolution, nous avons pensé qu'il était utile de nous rendre compte de la véritable composition des éthers du commerce. L'insuffisance du simple essai aréométrique a été prouvée antérieurement, mais l'analyse des produits commerciaux a été rendue facile grâce à la méthode et au tableau général dont nous avons donné la description.

Les liquides sur lesquels nous avons opéré étaient des éthers envoyés comme échantillons-types, et portaient le cachet de différents industriels à l'obligeance desquels nous devions de pouvoir faire cet examen. Les nombres inscrits dans le tableau suivant expriment les densités ou les degrés aréométriques à la température de + 15°.

Tableau B.

| N ^o . | Noms des Fabricants. | Provenance. | Densité avant le carb. de pot. | Densité après le carb. de pot. | Degré accusé. | Degré réel. | Réaction. |
|------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|----------------|------------|
| 1 | Clavel-Clavel. | Cordognon près Nîmes. | 0,748 | 0,735 | 56° B. | 58°,5 | neutre. |
| 2 | <i>id.</i> | <i>id.</i> | 0,733 | 0,725 | 62 | 62,5 | acide. |
| 3 | Arnaud. | Portuis (Vaucluse). | 0,750 | 0,724 | 62 | 63,25 | neutre. |
| 4 | <i>id.</i> | <i>id.</i> | 0,743 | 0,731 | 56 | 60,00 | <i>id.</i> |
| 5 | Vernet fils. | Poussan (Hérault). | 0,731 | 0,724 | 60 | 63,00 | <i>id.</i> |
| 6 | <i>id.</i> | <i>id.</i> | 0,731 | 0,724 | 62 | 63,00 | <i>id.</i> |
| 7 | Despresringalle. | Lille. | 0,763 | 0,755 | 56 | 54,75 | <i>id.</i> |
| 8 | <i>id.</i> | <i>id.</i> | 0,741 | 0,734 | 60 | 60,25 | <i>id.</i> |
| 9 | <i>id.</i> | <i>id.</i> | 0,734 | 0,727 | 62 | 62,00 | <i>id.</i> |

De l'examen des résultats consignés dans le tableau B, on peut conclure que les éthers du commerce ont rarement une réaction acide. En effet, sur neuf échantillons, un seul a rougi le papier bleu de tournesol préalablement humecté. Mais si les procédés de préparation donnent facilement de l'éther neutre, les moyens employés pour vérifier le titre manquent de précision, puisque parmi ces échantillons, deux seulement possèdent la densité annoncée par le fabricant. On constate également un fait qu'il importe de noter comme un témoignage du vague qui a toujours plané sur la véritable composition de l'éther sulfurique médicinal. Les trois liquides livrés pour de l'éther à 56° B. et destinés à l'usage de la pharmacie, non-seulement n'offrent pas ce titre, mais la proportion d'alcool qu'ils renferment varie du simple au triple. En effet tandis que l'un de ces échantillons a fourni 11/100 d'alcool à 98 cent., l'autre en a donné 33/100.

| Produits industriels. | Degré accusé. | Degré réel. | Proportion d'alcool à 98° cent. |
|-----------------------|---------------|-------------|------------------------------------|
| N° 1. | 56° | 58°,5 | 15/100 |
| 4. | 56° | 60° | 11/100 |
| 7. | 56° | 54°,75 | 33/100 |

Des différences aussi considérables montrent la nécessité pour le pharmacien de composer lui-même l'éther médicamenteux dont il fait usage. Nous exposerons plus loin une série de tableaux à l'aide desquels il est facile de connaître la quantité d'alcool qu'il faut ajouter à un éther d'un titre supérieur pour le ramener à 56° B. avec une composition toujours identique. Mais avant d'aborder ce dernier point de notre travail, il n'est peut-être pas inutile de jeter un coup d'œil sur les procédés mis en usage pour rectifier l'éther obtenu dans l'industrie.

Rectification de l'éther sulfurique. — Dans la préparation de l'éther, l'alcool et l'acide sulfurique mélangés en proportions convenables, et chauffés dans un appareil distillatoire à une température déterminée, fournissent des liquides dont la composition varie pendant les périodes successives de l'opération.

Au début, on peut recueillir un mélange d'éther et d'alcool peu hydraté; plus tard la quantité d'eau augmente d'une façon appréciable, et vers la fin, dans le cas où la température s'élève trop, il se dégage de l'acide sulfureux et un liquide complexe que l'on désigne encore sous les noms anciens d'*huile de vin douce* ou d'*huile de vin pesante*. Ce liquide est constitué essentiellement par un mélange de sulfate d'éthyle et de plusieurs hydrocarbures isomères du gaz oléfiant (1). L'éther, l'alcool et l'eau sont les produits nécessaires des réactions ou mieux des conditions auxquelles on soumet le mélange. Les autres composés peuvent être considérés comme accidentels, mais leur génération dans

1) Gerhardt, *Chim. organ.*, t. II, p. 298.

l'industrie n'en est pas moins constante, et leur proportion seule est moindre et variable.

Pour les usages ordinaires de la pharmacie, les auteurs conseillent de rectifier l'éther en le mélangeant à une solution concentrée de soude ou de potasse. Les deux liquides sont maintenus en contact pendant quarante-huit heures environ, et l'on a soin de les agiter fréquemment et fortement. Pour un litre d'éther, il est nécessaire d'employer 60 grammes au moins d'une solution alcaline possédant une densité de 1,320 à $+ 15^{\circ}$. L'éther est ensuite décanté avec un siphon, et soumis à la distillation dans le bain-marie d'un alambic chauffé à l'eau ou à la vapeur. Une seconde rectification après digestion prolongée avec la même quantité de liqueur alcaline est prescrite par quelques praticiens pour enlever à l'éther toute réaction acide.

Les éthers du commerce étant chargés de produits hydrocarbonés volatils, quelquefois différents dans leur nature, mais toujours doués d'une odeur plus ou moins repoussante, ne peuvent pas en être dépouillés par les manipulations précédentes, M. Guibourt (1), le premier, a indiqué un procédé ingénieux et très-simple pour priver les éthers de ces composés nuisibles. Cette addition à la rectification simple consiste à placer dans le bain-marie avec l'éther décanté de dessus la soude 60 grammes pour 1,000 grammes d'huile d'amandes ou plus économiquement d'huile d'œillette. Ce moyen est très-efficace pour enlever à l'éther les hydrocarbures odorants qui le souillent. Mais, comme le dit Soubeiran (2), il ne suffit pas toujours lorsqu'on a affaire à des éthers laissant par l'évaporation une odeur infecte très-intense. On doit, pour mieux les retenir, doubler la dose d'huile, et interposer entre la cucurbite et le chapiteau de l'alambic une sorte de bain-marie percé de trous à son fond; ce diaphragme est rempli de braise humectée avec de la lessive des savonniers. Les vapeurs d'éther, développées dès que l'on porte le liquide à l'ébullition, sont obligées de traverser cette couche absorbante avant de se condenser dans le système réfrigérant.

(1) *Loc. cit.*, p. 655.

(2) *Traité de pharm.*, t. II, p. 572. 6^e édition.

En se conformant aux indications données par M. Guibourt et Soubeiran, et en suivant leurs prescriptions relatives au mode de condensation et de fractionnement des produits, on peut obtenir un éther parfaitement neutre et privé de toute matière infecte. Ces opérations, exécutées sur l'éther du commerce, changent à peine son titre. Voici des expériences à l'appui de ce fait.

Composition d'un éther du commerce avant la rectification sur l'huile.

| | |
|--|-------|
| Densité avant le carbonate de potasse. | 0,734 |
| — après — | 0,733 |

d'où l'on déduit d'après le tableau A

| | |
|------------------------|---------|
| Éther pur. | 90,898 |
| Alcool absolu. | 7,746 |
| Eau. | 1,358 |
| | <hr/> |
| | 100,000 |

44 litres de cet éther ont été mélangés à 4^l,400 d'huile d'œillette, et soumis à une distillation dont les produits ont été recueillis isolément par fractions de 1/5. Voici quelle a été la composition de ces liquides :

| | 1 ^{re} partie | 2 ^e | 3 ^e | 4 ^e | 5 ^e |
|--------------------|------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Éther pur. | 97,412 | 96,224 | 95,232 | 94,050 | 77,104 |
| Alcool absolu. . . | 1,949 | 2,917 | 3,889 | 4,851 | 20,087 |
| Eau. | 0,639 | 0,859 | 0,879 | 1,099 | 2,809 |

On voit que la quantité d'alcool qui a passé à la distillation augmente graduellement dans les quatre premiers cinquièmes du produit recueilli; pour le dernier cinquième l'accroissement de la proportion d'alcool s'opère brusquement. Elle devient telle qu'elle surpasse même la quantité contenue dans le reste. Si l'on mélange à parties égales les produits de ces cinq distillations, et si l'on prend la densité avant et après l'action du carbonate de potasse, on trouve les mêmes nombres que pendant le liquide originel. D'où l'on peut conclure que dans l'opération, les proportions d'éther, d'alcool et d'eau n'ont pas été sensiblement modifiées.

Une fois que l'éther sulfurique de l'industrie est ramené à un

mélange d'éther, d'alcool et d'eau, on peut connaître le rapport exact de chacun de ces derniers principes par notre procédé éthérométrique. L'utilité d'un éther alcoolisé destiné aux usages de la pharmacie nous a décidés à faire les expériences propres à permettre d'exécuter des mélanges de densités et de composition fixées à l'avance. L'ensemble des tableaux qui vont suivre résume nos résultats; immédiatement après, on trouvera les explications nécessaires pour les appliquer.

Tableau I. — 65° B. = densité de 0,724 à + 15°.

Volumes et poids d'alcool à 90 centésimaux qu'il est nécessaire d'ajouter à l'éther marquant 65° B. pour obtenir de l'éther à des titres inférieurs.

| DEGRÉS du pèse- éther Baumé. | Densité. | VOLUME | | COMPOSITION des mélanges en volume pour 100 parties. | POIDS | | COMPOSITION des mélanges en poids pour 100 parties. |
|--|----------|---------|----------|---|---------|----------|--|
| | | d'éther | d'alcool | | d'éther | d'alcool | |
| 64 | 0,727 | 100 | 2,00 | 98,05 éther. 1,95 alcool. | 141,89 | 3,08 | 97,88 2,12 |
| 63 | 0,731 | id. | 4,40 | 95,79 éther. 4,21 alcool. | 153,62 | 7,02 | 95,18 4,82 |
| 62 | 0,735 | id. | 7,80 | 92,77 éther. 7,23 alcool. | 154,25 | 12,05 | 91,77 8,23 |
| 61 | 0,738 | id. | 12,00 | 89,29 éther. 10,71 alcool. | 159,22 | 17,85 | 87,87 12,13 |
| 60 | 0,742 | id. | 15,80 | 86,56 éther. 13,44 alcool. | 164,98 | 22,75 | 84,61 15,39 |
| 59 | 0,746 | id. | 20,00 | 83,54 éther. 16,46 alcool. | 170,60 | 27,78 | 81,28 18,72 |
| 58 | 0,750 | id. | 24,40 | 80,39 éther. 19,61 alcool. | 176,54 | 32,69 | 78,07 21,93 |
| 57 | 0,754 | id. | 28,36 | 77,00 éther. 22,90 alcool. | 182,73 | 36,85 | 75,57 24,43 |
| 56 | 0,758 | id. | 34,80 | 74,18 éther. 25,82 alcool. | 188,55 | 43,05 | 71,19 28,81 |

Tableau II. — 64° B. = densité de 0,727 à + 15°.

Volumes et poids d'alcool à 90 centésimaux qu'il est nécessaire d'ajouter à l'éther marquant 64° B. pour obtenir de l'éther à des titres inférieurs.

| DEGRÉS du pèse- éther Baumé. | Densités. | VOLUME | | COMPOSITION des mélanges en volume pour 100 parties. | POIDS | | COMPOSITION des mélanges en poids pour 100 parties. |
|--|-----------|---------|----------|---|---------|----------|--|
| | | d'éther | d'alcool | | d'éther | d'alcool | |
| 65 | 0,731 | 100 | 2,69 | 97,38 éther. 2,62 alcool. | 141,64 | 4,36 | 97,02 2,98 |
| 62 | 0,735 | id. | 4,80 | 95,42 éther. 4,58 alcool. | 138,79 | 7,65 | 94,79 5,21 |
| 61 | 0,738 | id. | 8,40 | 92,26 éther. 7,74 alcool. | 134,20 | 12,90 | 91,21 8,76 |
| 60 | 0,742 | id. | 12,80 | 88,66 éther. 11,34 alcool. | 128,96 | 18,90 | 87,22 12,78 |
| 59 | 0,746 | id. | 18,00 | 84,75 éther. 15,25 alcool. | 123,27 | 25,12 | 82,91 17,09 |
| 58 | 0,750 | id. | 21,99 | 81,97 éther. 18,03 alcool. | 119,23 | 30,06 | 79,87 20,13 |
| 57 | 0,754 | id. | 26,74 | 78,90 éther. 21,10 alcool. | 114,76 | 35,18 | 76,54 23,46 |
| 56 | 0,758 | id. | 30,40 | 76,62 éther. 23,38 alcool. | 111,45 | 38,98 | 74,09 25,91 |

Tableau III. — 63° B. = densité de 0,731 à + 15°.

Volumes et poids d'alcool à 90 centésimaux qu'il est nécessaire d'ajouter à l'éther marquant 63° B. pour obtenir de l'éther à des titres inférieurs.

| DEGRÉS du pèse- éther Baumé. | Densités. | VOLUME | | COMPOSITION des mélanges en volume pour 100 parties. | POIDS | | COMPOSITION des mélanges en poids pour 100 parties. |
|--|-----------|---------|----------|---|---------|----------|--|
| | | d'éther | d'alcool | | d'éther | d'alcool | |
| 62 | 0,735 | 100 | 3,51 | 96,60 éther. 3,40 alcool. | 141,21 | 5,66 | 96,15 3,85 |
| 61 | 0,738 | id. | 7,20 | 93,29 éther. 6,71 alcool. | 136,38 | 11,18 | 92,45 7,55 |
| 60 | 0,742 | id. | 10,80 | 90,26 éther. 9,74 alcool. | 131,96 | 16,24 | 89,05 10,95 |
| 59 | 0,746 | id. | 15,20 | 86,78 éther. 13,22 alcool. | 126,87 | 22,04 | 85,20 14,80 |
| 58 | 0,750 | id. | 19,20 | 83,90 éther. 16,10 alcool. | 122,66 | 26,84 | 82,05 17,95 |
| 57 | 0,754 | id. | 23,60 | 80,59 éther. 19,41 alcool. | 117,82 | 32,36 | 78,46 21,54 |
| 56 | 0,758 | id. | 28,40 | 77,89 éther. 22,11 alcool. | 113,87 | 36,86 | 75,55 24,45 |

Tableau IV. — 62° B. = densité de 0,735 à + 15°.

Volumes et poids d'alcool à 90 centésimaux qu'il est nécessaire d'ajouter à l'éther marquant 62° B. pour obtenir de l'éther à des titres inférieurs.

| Degrés du pèse- éther Baumé. | Densités. | VOLUME | | COMPOSITION des mélanges en volume pour 100 parties. | POIDS | | COMPOSITION des mélanges en poids pour 100 parties. |
|--|-----------|---------|----------|---|---------|----------|--|
| | | d'éther | d'alcool | | d'éther | d'alcool | |
| 61 | 0,738 | 100 | 3,75 | 96,40 éther. 3,60 alcool. | 141,65 | 6,00 | 95,94 4,06 |
| 60 | 0,742 | id | 7,29 | 93,20 éther. 6,80 alcool. | 150,94 | 11,55 | 92,56 7,64 |
| 59 | 0,746 | id. | 11,69 | 89,55 éther. 10,47 alcool. | 151,55 | 17,55 | 88,23 11,77 |
| 58 | 0,750 | id. | 16,00 | 86,20 éther. 13,80 alcool. | 126,66 | 25,01 | 84,65 15,37 |
| 57 | 0,754 | id. | 20,91 | 82,70 éther. 17,30 alcool. | 121,51 | 28,84 | 80,82 19,18 |
| 56 | 0,758 | id. | 25,99 | 79,37 éther. 20,63 alcool. | 116,62 | 34,40 | 77,23 22,77 |

Tableau V. — 61° B. = densité de 0,738 à + 15°.

Volumes et poids d'alcool à 90 centésimaux qu'il est nécessaire d'ajouter à l'éther marquant 61° B. pour obtenir de l'éther à des titres inférieurs.

| Degrés du pèse- éther Baumé. | Densités. | VOLUME | | COMPOSITION des mélanges en volume pour 100 parties | POIDS | | COMPOSITION des mélanges en poids pour 100 parties. |
|--|-----------|---------|----------|--|---------|----------|--|
| | | d'éther | d'alcool | | d'éther | d'alcool | |
| 60 | 0,742 | 100 | 4,60 | 95,60 éther. 4,40 alcool. | 141,21 | 7,53 | 95,07 14,93 |
| 59 | 0,746 | id. | 8,79 | 91,92 éther. 8,08 alcool. | 135,76 | 15,57 | 90,92 9,08 |
| 58 | 0,750 | id. | 12,52 | 89,05 éther. 10,97 alcool. | 131,49 | 18,29 | 87,79 12,21 |
| 57 | 0,754 | id. | 16,53 | 85,96 éther. 14,04 alcool. | 126,96 | 25,41 | 84,44 15,56 |
| 56 | 0,758 | id. | 20,80 | 82,79 éther. 17,21 alcool. | 122,28 | 28,69 | 81,00 19,00 |

Tableau VI. — 60° B. = densité de 0,742 à + 15°.

Volumes et poids d'alcool à 90 centésimaux qu'il est nécessaire d'ajouter à l'éther marquant 60° B. pour obtenir de l'éther à des titres inférieurs.

| DEGRÉS du pèse- éther Baumé. | Densités. | VOLUME | | COMPOSITION des mélanges en volume pour 100 parties. | POIDS | | COMPOSITION des mélanges en poids pour 100 parties. |
|--|-----------|---------|----------|---|---------|----------|--|
| | | d'éther | d'alcool | | d'éther | d'alcool | |
| 59 | 0,746 | 100 | 4,47 | 95,72 éther. 4,28 alcool. | 142,10 | 7,13 | 95,23 4,77 |
| 58 | 0,750 | id. | 8,22 | 92,40 éther. 7,60 alcool. | 137,17 | 12,67 | 91,55 8,45 |
| 57 | 0,754 | id. | 12,40 | 88,97 éther. 11,03 alcool. | 132,08 | 16,38 | 87,79 12,21 |
| 56 | 0,758 | id. | 16,80 | 85,62 éther. 14,38 alcool. | 127,11 | 25,97 | 84,14 15,86 |

Tableau VII. — 59° B. = densité de 0,746 à + 15°.

Volumes et poids d'alcool à 90 centésimaux qu'il est nécessaire d'ajouter à l'éther marquant 59° B. pour obtenir de l'éther à des titres inférieurs.

| DEGRÉS du pèse- éther Baumé. | Densités. | VOLUME | | COMPOSITION des mélanges en volume pour 100 parties | POIDS | | COMPOSITION des mélanges en poids pour 100 parties. |
|--|-----------|---------|----------|--|---------|----------|--|
| | | d'éther | d'alcool | | d'éther | d'alcool | |
| 58 | 0,750 | 100 | 5,45 | 96,66 éther. 3,34 alcool. | 144,23 | 5,56 | 96,29 3,71 |
| 57 | 0,754 | id. | 7,20 | 93,29 éther. 6,71 alcool. | 139,18 | 11,18 | 92,57 7,43 |
| 56 | 0,758 | id. | 12,80 | 88,66 éther. 11,34 alcool. | 132,29 | 18,90 | 87,50 12,50 |

Tableau VIII. — 58° B. = densité de 0,750 à + 15°.

Volumes et poids d'alcool à 90 centésimaux qu'il est nécessaire d'ajouter à l'éther marquant 58° B. pour obtenir de l'éther à des titres inférieurs.

| DEGRÉS du pèse- éther Baumé. | Densités. | VOLUME | | COMPOSITION des mélanges en volume pour 100 parties. | POIDS | | COMPOSITION des mélanges en poids pour 100 parties. |
|--|-----------|---------|----------|---|---------|----------|--|
| | | d'éther | d'alcool | | d'éther | d'alcool | |
| 57 | 0,754 | 100 | 4,00 | 96,16 éther. 3,84 alcool. | 144,24 | 6,40 | 95,76 4,24 |
| 56 | 0,758 | id. | 9,20 | 91,58 éther. 8,42 alcool. | 137,57 | 14,04 | 90,73 9,27 |

Tableau IX. — 57° B = densité de 0,754 à + 15°.

Volumes et poids d'alcool à 90 centésimaux qu'il est nécessaire d'ajouter à l'éther marquant 57° B. pour obtenir de l'éther marquant 56° B.

| DEGRÉS du pèse- éther Baumé. | Densités. | VOLUME | | COMPOSITION des mélanges en volume pour 100 parties. | POIDS | | COMPOSITION des mélanges en poids pour 100 parties. |
|--|-----------|---------|----------|---|---------|----------|--|
| | | d'éther | d'alcool | | d'éther | d'alcool | |
| 56 | 0,758 | 100 | 3,89 | 96,25 éther. 3,75 alcool. | 145,12 | 6,25 | 95,88 4,12 |

L'industrie livrant habituellement l'éther sulfurique à un titre plus élevé que celui adopté dans les préparations pharmaceutiques, il est nécessaire pour le ramener à une composition fixe d'y ajouter une certaine quantité d'alcool. On a signalé à plusieurs reprises la fâcheuse incertitude qui règne sur le sens qu'il convient d'attacher à l'expression si souvent employée d'éther médicinal à 56° B. Les doutes existant sur la composition type de ce liquide ne paraissent pouvoir être levés en partie que grâce à l'observation attentive des moyens généralement usités

dans les laboratoires pour amener à la densité de 0,758 = 56° B. l'éther du commerce convenablement rectifié par le pharmacien. D'après cette enquête, nous croyons que l'on peut admettre que l'éther médicinal est obtenu dans la majorité des cas, par une sorte de coupage de l'éther dit à 62° B. au moyen de l'alcool à 90° cent. = 36° Cart.

Partant de cette donnée et supposant, ce qui est indispensable, que l'opération doit être toujours faite à une même température, celle de + 15°, nous avons trouvé, par l'examen des nombres inscrits au tableau (A), que l'éther à 56° B. des pharmacopées françaises doit contenir pour 100 parties en volume.

| | |
|------------------------|--------|
| Ether pur. | 71,394 |
| Alcool absolu. | 25,746 |
| Eau. | 2,860 |

Pour plus de simplicité et avec une approximation suffisante, 720 parties d'éther pur et 280 parties d'alcool à 90° cent. pour 1 litre de liquide mesuré à + 15°.

Afin de préciser la manière de procéder en opérant sur un éther quelconque auquel on veut donner cette composition, supposons que l'on ait affaire à l'échantillon que nous avons rectifié sur l'huile. Ce produit possède, avons-nous dit, la densité de 0,734 avant l'action du carbonate de potasse, et celle de 0,728 après avoir subi l'influence de la déshydratation. Les données fournies par le tableau (A) indiquent qu'il présente la composition suivante :

| | |
|---------------|-------------------------------|
| Ether pur | 100 — (7,904 + 1,20) = 90,896 |
| Alcool absolu | 7,904 — 0,158. . = 7,746 |
| Eau. | 1,200 + 0,158. . . = 1,358 |

On commencera par ajouter à cet éther la quantité d'alcool ou d'eau nécessaire pour l'amener à n'être formé que d'éther et d'alcool à 90° cent. Dans le cas présent, la proportion d'eau étant trop grande, on doit augmenter celle d'alcool. 1,358 parties d'eau nécessiteraient 12,222 d'alcool, mais comme le mélange en renferme déjà 7,746, c'est 4,476 = 12,222 — 7,746 qu'il faut ajouter pour obtenir de l'alcool au titre de 90° cent. Après cette première opération, on doit procéder à une seconde

détermination de la richesse du mélange. Mais ce titre une fois connu, on trouve de suite dans l'un des tableaux ci-dessus, quelle est la quantité d'alcool à 90° cent. exigée pour lui donner la composition typique assignée à l'éther dit à 56° B.

Par cette opération, l'éther marquant primitivement 62° B. modifié par l'addition de 4,476 parties d'alcool, a fourni un liquide formé d'éther pur et d'alcool à 90° cent., dont la densité est $0,742 = 60^\circ \text{ B.}$ Le tableau (6) montre que si, à 85,62 parties de cet éther, on ajoute 14,38 parties d'alcool à 90° cent., on obtient un mélange marquant 56° B., et ne contenant que de l'éther pur et de l'alcool à 90° cent. dans le rapport précédemment indiqué.

On voit, par cet exemple, qu'en partant d'un éther quelconque, les essais qu'il faut exécuter pour le ramener à un titre inférieur correspondant à une composition déterminée, sont assez compliqués pour que l'on ne s'astreigne pas volontiers à résoudre ce problème. Nous pensons qu'il est préférable, en conséquence, de recourir à une purification plus avancée de l'éther à 62° B. Dans la distillation avec l'huile, les quatre premiers cinquièmes du produit seront seuls recueillis, le dernier cinquième sera reçu à part pour une opération subséquente. On lavera les premiers produits condensés, d'abord avec la moitié de leur volume d'eau, puis, après décantation, avec le double de leur volume du même liquide. La couche d'éther sera décantée, après un repos suffisamment prolongé, et mise en contact pendant vingt-quatre heures au moins avec le vingtième de son poids d'un mélange à parties égales de chlorure de calcium fondu et de chaux vive finement pulvérisés. On distillera au bain-marie et l'on recueillera les neuf premiers dixièmes du liquide introduit dans l'alambic.

Le produit ainsi obtenu offre à $+ 15^\circ$ une densité comprise entre 0,720 et 0,724; et l'on peut le considérer comme correspondant à peu près à l'éther dit à 65° B. Le tableau n° 1 donne l'indication soit en volume, soit en poids d'alcool à 90° cent. qu'il faut ajouter à cet éther pour l'amener immédiatement à tous les titres inférieurs jusqu'à 56° B. $= 0,758$ (1).

(1) 1° On trouve facilement dans l'industrie un éther à 65° B, dont le

D'après les nombreuses expériences auxquelles nous nous sommes livrés, nous pensons que pour les besoins de la pharmacie on ne devrait admettre que deux sortes d'éther sulfurique : 1° l'éther type d'une densité de 0,720 à 0,722; 2° l'éther à 0,758 \approx 56° B.

Le premier servirait à la préparation du second conformément aux indications du tableau (I). Du reste il sera toujours facile, à l'aide de la série entière des tableaux, de composer des mélanges éthéro-alcooliques de densité et de constitution connues.

En résumé, ce mémoire contient :

1° Plusieurs essais éthérométriques des éthers livrés par l'industrie;

2° Une étude sur la rectification et la purification de l'éther sulfurique;

3° Une détermination analytique de l'éther médicinal faible dit à 56° B;

4° Des résultats numériques disposés méthodiquement dans des tableaux qui permettent d'obtenir des mélanges éthéro-alcooliques d'une densité et d'une composition fixes.

Etude sur l'acide chlorhydrique arsénifère du commerce.

Par M. Auguste HOUZEAU.

Depuis l'emploi des pyrites de fer dans la fabrication de l'acide sulfurique, on sait que la teneur de cet acide en arsenic a beau-

prix n'est pas très-élevé et qui pourrait après une simple rectification sur l'huile être avantageusement utilisé dans l'officine du pharmacien.

2° Quant à l'éther pur et absolument privé d'alcool qui a servi aux expériences mentionnées dans nos deux mémoires, il a été obtenu en soumettant le liquide dont nous venons de décrire la rectification, à une dernière distillation sur le sodium, après vingt-quatre heures de contact et d'agitation avec des fragments de ce métal.

Cet éther sulfurique bout à + 35°6 sous la pression de 0,760; sa densité \approx 0,720 à + 15°. Il ne dégage pas d'hydrogène au contact du sodium à la température ordinaire, et ne prend aucune coloration par l'addition du et d'aniline solide. La moindre trace d'alcool fait immédiatement apparaître la teinte violette que ce produit donne avec tant d'énergie à tous les véhicules liquides qui le dissolvent. Ce dernier caractère nous a été indiqué par M. Léon Foucault qui le premier paraît avoir observé que le violet d'aniline est absolument insoluble dans l'éther pur.

coup augmenté, et, par une conséquence fort naturelle, les produits industriels préparés avec le vitriol ont vu également s'élever la proportion du principe arsenical qu'ils peuvent entraîner. Tel est principalement le cas pour l'acide chlorhydrique. Mais le nombre très-restreint des dosages auxquels l'arsenic de cet acide a été soumis et surtout leur discordance, puis la contradiction non moins grande des chimistes les plus distingués relativement à l'état sous lequel cet arsenic s'y rencontre (1), et enfin l'inefficacité ou la complication de la seule méthode connue pour le purifier, étaient autant de raisons qui militaient en faveur d'un nouvel examen de la question : c'est ce que j'ai essayé d'accomplir dans le mémoire que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à l'Académie. Mon travail, exécuté dans le laboratoire de l'école des sciences de Rouen, se divise en trois parties, qui correspondent chacune à un des problèmes suivants :

1^o Déterminer la teneur en arsenic de l'acide chlorhydrique du commerce ;

2^o Préciser la forme sous laquelle l'arsenic y existe ;

3^o Donner une nouvelle méthode simple et rapide de purification de cet acide.

1. Détermination de la teneur de l'acide chlorhydrique en arsenic.

Il résulte des dosages opérés par la méthode qui est décrite dans mon mémoire, que les échantillons d'acide arsénifère du commerce qui m'ont été reniés contiennent en moyenne 0 gr. 1 de chlorure d'arsenic par kilogramme.

(1) Les uns admettent que l'acide commercial contient de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique, opinion justifiée pour ainsi dire par les travaux de Gay-Lussac sur l'essai des chlorures décolorants et dans lequel l'illustre chimiste considère sa liqueur comme une dissolution chlorhydrique d'acide arsénieux (Gay-Lussac, H. Rose, Pelouze et Frémy, *Traité de chimie*, article *Acide chlorhydrique*). Les autres au contraire, considèrent le principe arsenical comme s'y trouvant à l'état de chlorure (Dupasquier, *Mémoire sur la présence de l'arsenic dans certains acides chlorhydriques du commerce. Journal de Pharmacie*, décembre, 1811, page 717; Berzelius, MM. Malaguti et Wurtz, *Traité de chimie*, article *Acide chlorhydrique*).

Mes devanciers dans cette question avaient trouvé :

| | Chlorure d'arsenic. |
|--|---------------------|
| Acide analysé par M. Dupasquier (1841) par kilogr. . . . | 1,830 |
| Acide analysé par MM. Filhol et Lacassin (1863). . . . | 2,194 |
| autre acide. | 4,057 |
| autre acide. | 9,204 |

En admettant seulement le résultat de mes analyses, on voit, d'après la production française de cet acide estimée annuellement par M. Payen à environ 70 millions de kilogrammes, qu'il est versé chaque année dans la circulation, d'après la substitution des pyrites au soufre de Sicile, la masse importante de 7,000 kilogr. de chlorure d'arsenic en grande partie disséminée sous forme occulte, et à l'état de produits variés, dans les pharmacies, les laboratoires de chimie, les ateliers du teinturier et de l'imprimeur, dans les distilleries de grains et même dans les fermes, ainsi que M. Lhote l'établira prochainement.

On comprend donc l'intérêt que devait présenter la recherche d'un procédé de purification de cet acide, pouvant à la fois le débarrasser d'un agent toxique fort dangereux et rendre disponible pour l'industrie une matière, l'arsenic, actuellement perdue, et dont l'un des composés, l'acide arsénique, est fort recherché en ce moment pour la préparation de certaines matières colorantes extraites du goudron.

II. *Etat sous lequel l'arsenic se trouve dans l'acide chlorhydrique du commerce.*

Il était également utile de savoir si, dans l'acide muriatique du commerce, l'arsenic s'y rencontrait, à la température ordinaire, sous forme d'acide arsénieux ou de chlorure, le problème ayant été résolu par Dupasquier pour l'acide chaud.

Dans cette intention, j'ai soumis à une évaporation dans le vide sec, obtenu avec des fragments de soude fondue, à la température ordinaire (15°), de l'acide chlorhydrique concentré ou faible.

Le résidu fixe, essayé à l'appareil de Marsh ou par l'hydrogène sulfuré, ne m'a jamais offert de traces d'arsenic.

En dissolvant, dans un volume donné d'acide chlorhydrique non arsénifère, un poids connu d'acide arsénieux, je n'ai jamais

pu également retrouver d'arsenic dans le résidu de l'évaporation dans le vide sec à 15° : donc l'arsenic s'était dégagé sous forme de chlorure.

Exemple :

| | |
|--|-----------------|
| Tare de la capsule. | gr. 16,583 |
| Acide arsénieux employé. | 0,05 |
| Acide muriatique fumant ajouté. | 7 ^{cc} |
| Poids de la capsule et du résidu fixe après l'évaporation. . . | gr. 16,585 |
| à déduire le poids de la capsule. | 16,583 |
| d'où résidu fixe non-arsénifère. | <hr/> 0,002 |

Le résultat est encore le même quand on opère avec de l'acide dilué. Ces faits, confirmés indirectement aussi par la plus grande solubilité de l'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau, semblent donc indiquer la conversion en chlorure de ce composé oxygéné dès son contact avec l'acide hydrochlorique. A cet égard, l'acide arsénical se comporte, vis-à-vis de l'hydracide, comme un véritable oxyde métallique. C'est donc à l'état de chlorure (As Cl^3) que l'arsenic paraît exister dans les acides chlorhydriques du commerce préparés avec du vitriol arsénifère.

Il s'agissait de savoir ensuite par quel moyen rapide et sûr on pourrait séparer l'acide hydrochlorique du chlorure d'arsenic qu'il contient. C'est en transformant ce dernier en acide arsénique par le chlore ou par une substance comme le chlorate de potasse, capable d'en produire au contact de l'acide muriatique, qu'on obtient ce résultat, d'après l'équivalence suivante :



Seulement, pour éviter une réduction ultérieure de l'acide arsénique par l'acide hydrochlorique bouillant, la distillation de l'hydracide doit toujours s'opérer en présence d'un excès de chlore.

III. Purification de l'acide chlorhydrique arsénifère.

Préparation de l'acide faible. — Il suffit de faire bouillir l'acide arsénifère du commerce dans une fiole à fond plat, jus-

qu'à réduction aux deux tiers du volume primitif de l'acide. Quand on ne cherche pas à recueillir le gaz chlorhydrique qui se dégage, tout l'arsenic l'accompagne aisément sous forme de chlorure (As Cl^3), et le liquide qui reste dans la fiole n'est plus arsénifère.

Trois litres d'acide du commerce traités de cette manière fournissent en moins de trois heures deux litres d'acide faible privé d'arsenic.

Préparation de l'acide fumant. — L'appareil employé dans cette préparation se compose d'une fiole à fond plat de 6 litres de capacité dans laquelle on verse tout d'abord 3 litres d'acide arsénifère additionné de $0^{\text{m}},53$ de chlorate de potasse en poudre ($0^{\text{m}},1$ par litre). On adapte ensuite au goulot de la fiole un bouchon de liège percé de deux trous qui donnent passage l'un à un tube de sûreté droit et fort, et l'autre à un tube d'un plus grand diamètre (diamètre des tubes à analyse organique) long de $0^{\text{m}},5$ et faisant pour ainsi dire office d'allonge verticale. Ce tube allongé est à peine effilé à sa partie inférieure. On le remplit de rognures de cuivre rouge très-faiblement tassées (environ 100 gr.) jusqu'à $0^{\text{m}},07$ au-dessous de son orifice supérieur qu'on remplit presque entièrement d'amiante ou de verre concassé; la plus grande partie de ce tube plonge dans le goulot de la fiole de façon à présenter un grand développement de surface à l'action calorifique de la vapeur chlorhydrique. En traversant cette colonne métallique, le gaz acide se dépouille de son chlore et arrive pur dans l'eau destinée à le dissoudre. Le tube allongé est donc muni à sa partie supérieure d'un tube abducteur qui dirige le gaz dans son récipient.

Le mode opératoire se comprend aisément; en portant à l'ébullition l'acide on complète la transformation du chlorure d'arsenic en acide arsénique fixe. Par la décomposition du chlorate de potasse le chlore en excès est entraîné avec le gaz chlorhydrique humide à travers le cuivre qui l'absorbe de préférence à l'acide pour lequel son affinité est bien moins grande. Le chlorure de cuivre retombe dans la fiole sous forme de dissolution, tandis que l'acide chlorhydrique gazeux va se condenser dans de l'eau distillée. Mais comme il est important, ainsi qu'on l'a déjà vu, qu'il y ait toujours au sein de l'acide

en ébullition un léger excès de chlore pour empêcher la réduction de l'acide arsénique, on fait arriver par le tube de sûreté, qui ne doit plonger que de 3 à 5 cent. dans le liquide, un courant constant d'acide chlorhydrique additionné de chlorate de potasse dans une proportion décuple de l'acide primitif, de manière à entretenir ainsi toujours un léger excès de chlore et à alimenter en même temps la fiole avec de nouvelles quantités de gaz chlorhydrique à purifier. En général, la proportion d'acide liquide ainsi ajouté doit être plus forte que celle qui passe à la distillation, autrement on pourrait craindre de ne pas lui fournir assez de chlore.

Quand l'expérience a été bien conduite, l'acide chlorhydrique condensé ne contient ni arsenic ni chlore (1).

En modifiant cet appareil conformément aux indications insérées dans le mémoire, on transforme la préparation intermittente de l'acide chlorhydrique pur en une préparation continue, sans perte sensible d'acide. L'appareil peut alors être appliqué dans l'industrie.

En terminant, je me fais un devoir de signaler à l'Académie l'intelligent concours que m'a prêté dans ce travail M. Adolphe Renard, l'un des élèves du laboratoire de chimie de l'École des sciences de Rouen.

Observations sur la conservation de l'eau dans les caisses en fer zingué.

Par M. Roux, pharmacien de la marine à Rochefort.

Conformément à une décision de M. le vice-amiral, préfet maritime, à la date du 30 juillet 1863, nous avons été chargé, à Rochefort, d'étudier l'influence de l'eau sur les caisses en tôle

(1) En se conformant aux indications de MM. Bussy et Buignet dont j'ai eu l'occasion de reconnaître à plusieurs reprises la parfaite exactitude, on peut aisément purifier l'acide sulfurique du commerce de son principe arsenical et obtenir encore, comme on le sait, avec cet acide et le sel marin et l'acide chlorhydrique pur.

zinguée et de nous assurer si l'action de ce liquide donne naissance à des composés nuisibles pour la santé des équipages.

Nous avons pensé que des expériences variées pourraient permettre d'élucider cette question, et, dans ce but, nous avons demandé l'autorisation de faire préparer dans les ateliers du génie maritime, trois caisses à eau en tôle galvanisée, de la capacité de 100 litres chacune. Ces appareils ont été remplis, le premier, d'eau pure fournie par la distillation de l'eau de mer, le deuxième d'eau de source et le troisième d'eau de rivière. Les deux derniers ont été placés et surveillés au laboratoire de chimie, du 1^{er} novembre 1863 au 1^{er} mars 1864. Le premier a été mis pendant le même laps de temps à bord de *la Canonnière*, qui fait le service du port à l'île d'Aix.

Au moment où ces expériences étaient entreprises, nous procédions à des recherches parallèles en soumettant des plaques de fer zingué au contact de l'eau distillée, de l'eau de source et de l'eau de rivière. Ces plaques de 6 millimètres d'épaisseur sur 185 millimètres de hauteur et 153 millimètres de largeur, ont été disposées dans des bocalx à large ouverture et plongées dans l'eau, du 20 août 1863 au 1^{er} mars 1864. Nous avons conservé dans un lieu sec, pour être comparée aux lames mises en expérience, une plaque de fer zingué, dont les dimensions et la préparation étaient semblables aux premières. Enfin, nous avons complété ces essais, en immergeant dans de l'eau de source et de l'eau distillée, des lames de zinc d'un poids déterminé.

Le 15 mars 1864, nous avons examiné les résultats des diverses expériences que nous avons faites. En retirant les lames de zinc plongées dans l'eau de source et l'eau distillée, nous avons reconnu que le métal était sensiblement attaqué par ces liquides; seulement l'altération produite en présence de l'eau distillée, était plus considérable et plus énergique que celle développée dans l'eau de source.

Cette différence d'action, anciennement constatée sur le plomb, est due à l'acide carbonique contenu dans les eaux distillées préparées avec des eaux de source, dont les bicarbonates terreux sont décomposés sous l'influence de la chaleur.

L'eau de source et l'eau distillée, livrées à l'action du zinc,

NOUVEAU

s'étaient troublées d'une manière sensible et avaient fini par laisser déposer une couche blanchâtre, dans laquelle l'emploi du microscope permettait de distinguer des aiguilles transparentes et des prismes rhomboïdaux d'oxyde et de carbonate de zinc.

Ce premier essai permettait de prévoir la nature des altérations que le fer galvanisé devait avoir subies dans les autres expériences. En examinant en effet, le vase qui contenait la plaque de fer zingué et l'eau distillée, nous avons reconnu que la partie inférieure était recouverte d'une zone grisâtre, floconneuse et assez épaisse d'oxyde de zinc hydraté et carbonaté, correspondant à 270 milligrammes d'oxyde par litre de liquide. Le prisme de fer zingué, du poids de 1702 grammes, qui avait été employé, et dont la surface offrait primitivement une teinte homogène, était jaspé de gris et de blanc, parsemé de taches brunâtres correspondant aux points où le fer avait été mis à nu, et de raies blanchâtres formées de zinc oxydé et carbonaté. L'altération était moins avancée sur la plaque de fer zingué soumise à l'influence de l'eau de source. Le fond du vase était cependant occupé par des flocons lanugineux et grisâtres dénotant une incontestable altération du zinc.

L'expérience entreprise sur l'eau de rivière était plus décisive encore. Le métal, sillonné dans divers endroits de teintes grises et brunes, recouvrait une couche blanchâtre et assez épaisse d'oxyde de zinc. L'eau de rivière employée renfermant une assez forte proportion d'air et de chlorure sodique, il nous a paru rationnel d'attribuer l'action plus énergique de ce liquide à la présence du sel. Cette manière de voir est confirmée par les recherches faites au port de Brest de 1840 à 1842. Une commission, nommée par le ministre de la marine, pour examiner les propriétés du fer galvanisé, reconnut dans une de ses expériences que de l'eau de mer conservée dans des caisses en tôle zinguée, s'était chargée au bout de trois mois, d'une forte proportion d'oxyde de zinc; la quantité s'élevait à 1^{re},35 par litre de liquide. Or, comme l'eau dont on fait usage à bord des navires est généralement puisée aux sources qui avoisinent la mer, et que ce liquide renferme fréquemment du chlorure de sodium, il est facile de prévoir son influence sur les vases en fer zingué dans lesquels on le conserverait. Du zinc placé dans de l'eau

distillée bouillie ne s'altère pas si le flacon est bouché avec soin. En mettant dans un vase semblable de l'eau distillée bouillie, tenant en dissolution 15 centigrammes de chlorure de sodium, l'altération du métal se manifeste au bout de quelque temps.

Nous avons ensuite porté notre attention sur les trois caisses en fer galvanisé, dans lesquelles on avait placé, durant plusieurs mois, l'eau de diverses provenances. Ces récipients ne présentaient aucune altération à l'extérieur. Ils offraient à l'intérieur des taches brunes dénotant l'usure assez avancée du zinc qui en vernissait les parois. Le couvercle était tapissé en dedans d'une couche d'oxyde. L'eau de source, placée dans un de ces vases, renfermait par litres 44 milligrammes d'oxyde de zinc et 3 milligrammes d'oxyde de fer. L'eau distillée conservée dans une autre caisse parfaitement pleine, provenait des appareils distillatoires du port, alimentés par l'eau de mer. Ce liquide, recueilli après vingt-quatre heures de chauffage, ne contenait que des traces d'air et d'acide carbonique; aussi son influence sur les parois zinguées s'était-elle traduite par une action beaucoup plus faible que celle exercée par l'eau de source. L'analyse a cependant constaté dans un litre de cette eau 19 milligrammes d'oxyde de zinc et 43 milligrammes d'oxyde de fer.

La troisième caisse renfermait de l'eau de rivière, qui avait attaqué le zinc avec autant d'énergie que les plaques galvanisées. Ce liquide devenait laiteux par l'agitation; livré au repos, il abandonnait un volumineux précipité blanchâtre d'oxyde et de carbonate de zinc. Un litre de cette eau contenait 0^m,394 d'oxyde de zinc et 0^m,053 d'oxyde de fer.

En résumé, l'eau mise en présence du fer galvanisé attaque le zinc d'une manière sensible. Cette influence varie suivant sa nature et sa provenance. Assez faible avec l'eau distillée ne renfermant que de minimes proportions d'air et d'acide carbonique, elle est plus énergique avec l'eau de source du grès vert, plus forte encore avec l'eau distillée contenant de l'acide carbonique fourni par la décomposition des bicarbonates terreux. Enfin, elle présente un maximum d'intensité avec l'eau de rivière (eau de la Charente) tenant en dissolution une notable quantité d'air et de chlorure sodique.

L'action de l'eau sur la tôle galvanisée est indiquée dans le tableau suivant :

| EAUX EMPLOYÉES. | QUANTITÉS d'eau. | oxyde de zinc. | oxyde de fer. |
|--|---------------------|--------------------------------------|------------------------|
| Eau distillée fournie par l'eau de mer et recueillie après 24 heures de chauffage. | 1 litre | 0 ^{gr} ,119 ^{mill} | 0 ^{gr} ,00048 |
| Eau distillée fournie par l'eau de source du Grès-Vert. | 1 litre | 0 ^{gr} ,270 | 0 ^{gr} ,021 |
| Eau de source du Grès-Vert, reçue à l'hôpital et contenant 0 ^{gr} ,119 ^{mill} . de chlorure de sodium. | 1 litre | 0 ^{gr} ,044 | 0 ^{gr} ,003 |
| Eau de la Charente, reçue à l'hôpi- tal le 1 ^{er} novembre et contenant 0 ^{gr} ,136 ^{mill} . de chlorure de sodium. | 1 litre | 0 ^{gr} ,894 | 0 ^{gr} ,053 |

Les proportions d'oxyde de zinc, signalées par les analyses précédentes dans l'eau conservée sur le fer galvanisé, nous paraissent suffisantes pour considérer ce liquide comme impropre aux usages économiques. Dans l'opinion de tous les chimistes, l'eau potable doit être parfaitement claire, limpide, inodore, insipide, convenablement aérée, privée de matières organiques; elle ne doit pas renfermer au delà de 0^{gr},30 à 0^{gr},40 de principes salins. Or l'eau renfermée dans les caisses en tôle zinguée ne présente pas les conditions indiquées ci-dessus. Elle est trouble, et contient en suspension une matière étrangère dont l'action sur l'économie animale ne peut être sans effet. L'oxyde et le carbonate de zinc, en se dissolvant dans les acides de l'estomac (lactique, acétique, fournis par le suc gastrique ou l'acte de la digestion), peuvent donner naissance à des sels dont l'innocuité est contestable, puisque la plupart des préparations de zinc sont astringentes, émétiques ou caustiques.

Si l'on se rappelle que le sulfate de zinc est un médicament

tres-énergique, que l'acétate de zinc est astringent, que le chlorure de zinc est un caustique puissant, que l'azotate est un antiseptique d'une rare énergie, on comprendra que la prudence et les règles de l'hygiène ordonnent de proscrire l'emploi d'une eau dans laquelle peut nager le germe d'un poison.

Dans une série d'expériences que nous avons entreprises, nous avons reconnu que l'oxyde et le carbonate de zinc purs agissent avec assez de force sur les animaux. Cinquante centigrammes d'oxyde de zinc, provenant de la décomposition de l'azotate et du sulfate par un alcali, ont été donnés à un petit chien : ce produit a déterminé des vomissements une ou deux heures après son administration. Deux expériences ont présenté le même résultat. Cinquante centigrammes de carbonate de zinc, retirés d'une caisse à eau, ont produit un effet semblable sur un chat. La même dose d'oxyde, fourni par la calcination du zinc au contact de l'air, a encore amené des vomissements; seulement, ils n'ont été observés que cinq heures après l'ingestion du produit. Un chien du marais, à demi sauvage, de taille moyenne, robuste, a vomi abondamment quatre heures après avoir pris un gramme d'oxyde de zinc anhydre, mêlé à de la viande. Un gramme de carbonate de zinc, provenant d'une caisse à eau, a déterminé de la diarrhée; et deux grammes du même composé ont agi comme un puissant émétique sur ce chien.

En supposant que de faibles proportions d'oxyde et de carbonate de zinc, introduites dans l'organisme, ne déterminent pas immédiatement des accidents, on peut craindre qu'avec le temps ces molécules métalliques, enfouies ou localisées dans un organe, ne dénotent leur présence par des effets plus ou moins graves, comme cela a lieu pour le plomb et autres métaux absorbés à l'état d'extrême dilution. A ces observations faites sur des animaux, on peut ajouter celles que M. Maisonneuve, professeur de matière médicale à Rochefort, a recueillies dans son service.

Le nommé Porte, âgé de trente-deux ans, soldat d'infanterie de marine, atteint d'épilepsie, est entré le 28 juin 1864 à la salle 10. Ce malade a pris de l'oxyde de zinc pur, à partir du 29 juillet; la dose a varié de 0,50 à 1 gramme. Le 31 juillet, le sujet accusait une sensation de chaleur à l'épigastre. Le 3 août,

la douleur augmentait et de la céphalalgie se manifestait durant la nuit. Le 4, on remarquait de l'agitation et du malaise nocturnes. Enfin, le 5 août, Porte demandait à ne plus prendre des pilules d'oxyde de zinc, à cause de la douleur qu'il éprouvait à l'estomac.

Le 10 août, les accidents, qui s'étaient calmés depuis que l'on avait suspendu l'usage du zinc, reparaissaient après une nouvelle administration du médicament à la dose de 0,70 à 1 gramme. Le malade se plaignait surtout d'une violente céphalalgie nocturne. Le 15 août, la gastralgie étant très-intense, la préparation du zinc dut être suspendue. Depuis cette époque, les douleurs épigastriques ayant diminué peu à peu, le malade revint à son état normal. Sur ce sujet, l'oxyde de zinc provenant de la calcination du zinc au contact de l'air, avait été administré durant la vacuité de l'estomac, une heure avant le repas.

Un autre malade, nommé Mégis, matelot, âgé de trente-deux ans, atteint d'épilepsie depuis trois ans, a éprouvé des effets semblables en prenant de l'oxyde de zinc à la dose de 0,60 à 1^{re},20. Ce médicament était donné durant le repas, mélangé aux aliments de manière à le solubiliser par le suc gastrique et le rendre plus facilement absorbable. L'administration de l'oxyde, provenant de la décomposition du sulfate de zinc par un alcali, a commencé le 10 septembre 1864. Du 10 au 19, on ne remarque aucun effet physiologique. Le 19, on observe de la pesanteur à l'estomac, des vertiges et de la céphalalgie. Le 27, la gastralgie augmente, suivie de coliques après les repas; la céphalalgie est accompagnée d'agitation et d'une transpiration abondante. Le 28, ces phénomènes sont encore plus prononcés. On suspend le médicament le 29; les accidents persistent le 30. Le 1^{er} octobre, l'agitation et la céphalalgie nocturnes cessent, la gastralgie diminue jusqu'au 9 octobre, époque à laquelle le malade est obligé de sortir de l'hôpital. Le nommé Mégis avait déjà pris, l'année dernière, de l'oxyde de zinc, et l'administration de ce médicament avait dû être suspendue à cause des douleurs d'estomac, des nausées et des vomissements qu'il avait déterminés.

Ces observations, faites par un médecin distingué de notre école, démontrent que l'innocuité de l'oxyde de zinc est loin

d'être prouvée. Si le zinc ne produit par lui-même aucune action toxique, ce qui est douteux, on ne peut en dire autant des métaux qui l'accompagnent toujours dans le commerce, et parmi lesquels se trouvent le plomb, le cuivre (nous ne mentionnons pas l'arsenic, qui, d'après M. Schaeuffele, se trouve mêlé au zinc de France dans les proportions de 0^m,0042 par kilogr. de zinc).

D'après ces faits, il nous paraît prudent de proscrire, à bord des navires, l'usage des appareils en fer galvanisé pour la conservation de l'eau.

M. le ministre de la marine a sanctionné ces observations en ordonnant de maintenir les prescriptions de sa circulaire du 16 octobre 1858, relativement au non-emploi des caisses en fer zingué.

Pierre BAYEN, chimiste.

1725 — 1798.

ÉTUDE BIOGRAPHIQUE (1).

Par M. P. A. CAP.

« Les plus belles vies sont, à mon gré, celles
« qui se rangent au modèle commun et humain,
« avecques ordre, mais sans miracle et sans
« extravagances. »

(MONTAIGNE, *Essais*, liv. I, chap. XIII.)

I.

A côté des savants oubliés ou méconnus, à côté des hommes dévoués et courageux qui moururent victimes de leur zèle pour la science, il faut placer les savants consciencieux et modestes qui, dédaigneux de la renommée ou satisfaits de leur humble gloire, surent se contenter de ces joies naïves, mais profondes, que donne à l'homme d'études la conquête de quelques vérités utiles. Toutefois, s'ils ne laissèrent après eux qu'une mémoire trop au-dessous de leurs mérites, si leurs découvertes n'eurent pas le retentissement qui leur était dû, ou si elles ont été fata-

(1) Lue à la séance de rentrée de l'École supérieure et de la Société de pharmacie de Paris réunies, le 9 novembre 1864.

lement absorbées par l'éclat de travaux plus récents et plus célèbres, il est du devoir de l'histoire scientifique de constater la part réelle qu'ils ont prise au développement général du savoir, de signaler ce que la science doit à leur initiative et d'établir nettement leurs droits à nos souvenirs reconnaissants.

Cette justice, messieurs, j'essayerai de la rendre à un homme que quelques-uns de nous pourraient avoir connu, car il a vécu jusqu'à la fin du dernier siècle, mais que beaucoup d'autres ont oublié, bien qu'il ait fait faire à la chimie un pas considérable en portant les premiers coups à une doctrine qui avait dominé la science pendant près d'un siècle : doctrine ingénieuse, mais purement imaginaire, qui finit par céder à la toute-puissante de faits nouveaux, irrécusables, en un mot à la réforme de Lavoisier qui en fut le lumineux corollaire, mais dont une découverte de Bayen fut évidemment le premier point de départ.

On sait que la découverte de l'oxygène remonte aux trente dernières années du XVIII^e siècle, et que les chimistes de plusieurs nations concoururent, presque au même moment, à ce grand événement scientifique. Parmi eux on en distingue quatre : 1^o Pierre Bayen, qui, après avoir montré que l'on peut réduire les chaux métalliques sans l'intermédiaire du charbon, recueillit le premier un gaz qui n'était pas de l'air fixe, dont il mesura le volume et dont il évalua le poids spécifique; 2^o Priestley, qui obtint le même gaz en faisant agir des étincelles électriques sur le minium, et le nomma *air déphlogistiqué*; 3^o Scheele, qui, l'ayant retiré du manganèse par l'acide sulfurique et par la chaleur, reconnut qu'il activait la combustion et le nomma *air du feu*; 4^o enfin Lavoisier, qui, en rapprochant tous ses caractères, en tira des conséquences générales, applicables à la plupart des phénomènes chimiques, qui le nomma d'abord *air vital*, et plus tard *oxygène*, parce qu'il le regarda comme le principe de toute acidité.

On comprend la haute importance d'une pareille découverte qui renouvela tout l'ensemble de la doctrine chimique, et tout l'intérêt que l'histoire de la science doit attacher à reconnaître à qui appartient sa priorité, comme à préciser les circonstances qui entourèrent son apparition. Tel est le point que j'ai essayé d'établir dans un travail que j'ai communiqué récemment à

l'Académie des sciences (1). L'objet que je me propose aujourd'hui est particulièrement de rappeler la mémoire du chimiste, du Français auquel on doit évidemment la première expérience qui conduisit à ce grand résultat, de Pierre Bayen qui souleva le premier contre la doctrine du phlogistique des objections irréfutables, qui fut pendant quarante ans à la tête de notre pharmacie militaire, mais surtout d'éveiller le souvenir d'un homme de bien et d'honneur, aussi recommandable par son savoir que par ses vertus, par sa simplicité et sa modestie que par son intégrité et son désintéressement.

Pierre BAYEN naquit à Châlons-sur-Marne en 1725. Il appartenait à une famille honnête et placée dans cette condition de fortune qui oblige, comme on l'a dit, à embrasser une profession, mais qui permet de la choisir (2). Il perdit ses parents de bonne heure. Après la mort de sa mère, il resta sous la surveillance d'une sœur plus âgée que lui de quinze ans, qui exerça à son égard une tutelle aussi intelligente que dévouée. Elle lui apprit à lire, à écrire, à compter, et déposa dans son âme le germe des vertus qu'elle possédait elle-même : l'amour de l'ordre, le goût du travail, le sentiment de la justice, la tempérance, l'économie, l'inflexible probité. C'était une sorte de patrimoine, une propriété

(1) Ce travail figure dans le numéro de janvier 1865 de ce journal, pages 43 à 52.

(2) Son père était boulanger et demeurait sur la paroisse Saint-Loup, dont il était marguillier. Sa mère se nommait Françoise Legentil. Pierre Bayen était le plus jeune de leurs sept enfants. Il avait douze ans quand sa mère mourut (12 mars 1737), et près de dix-sept ans lorsqu'il perdit son père (21 octobre 1741), ce qui contredit un peu les assertions de Parmentier, relativement à sa biographie et à celle de sa famille. C'est sans doute sa sœur aînée, Anne Bayen, née en 1710, qui se voua à remplacer sa mère, en commençant son éducation. Une autre de ses sœurs, Antoinette Bayen, née en 1714, épousa en 1742 Joseph Malatret, aussi boulanger, qui fut le père du pharmacien militaire Malatret, l'éditeur des *Opuscules chimiques* de son oncle Pierre Bayen.

Je dois ces détails à M. Hippolyte Faure, pharmacien à Châlons-sur-Marne, qui, sur ma demande, a bien voulu faire de longues recherches dans les archives de cette ville, et a recueilli de nombreux documents à ce sujet. Il est même parvenu à découvrir la maison dans laquelle est né Pierre Bayen, et sa ville natale voudra sans doute qu'un marbre commémoratif rappelle cette circonstance honorable pour le chef-lieu du département de la Marne.

de famille qu'elle voulut partager avec lui. Il se souvint toujours des soins dont il fut alors l'objet, et en conserva jusqu'à ses derniers moments la plus vive reconnaissance. Sa mémoire et son cœur ne furent jamais ingrats.

Parvenu à l'âge où sa sœur ne pouvait pousser plus loin son éducation, il fut placé au collège de Troyes, où il suivit régulièrement et avec succès le cours complet des études classiques. Actif, laborieux, avide d'instruction, il s'initiait, durant les vacances, aux travaux de la campagne, et faisait ainsi comme des cours pratiques d'agriculture. A la ville, dans ses jours de congé, il suivait les travaux des artisans. On le voyait tour à tour dans l'atelier du menuisier, du tourneur, du charron, du vannier, chez le fondeur ou le potier, chez le teinturier ou le forgeron, se préparant ainsi à l'étude des sciences par l'apprentissage des métiers. Déjà, en observant cette multitude d'outils, d'engins, d'instruments et de procédés de toutes sortes qui composent le fond un peu confus des arts mécaniques et industriels, il songeait à les simplifier, à les perfectionner : pensée qui le préoccupa toute sa vie et qu'il mit souvent et heureusement à exécution.

Enfin, il trouva dans la pharmacie une profession qui devait lui fournir les moyens de satisfaire son goût décidé pour les sciences, de mettre à profit son aptitude aux exercices manuels, mais surtout l'occasion de s'instruire et de se rendre utile. On sait que la vue d'une horloge éveilla le génie de Vaucanson, que l'examen attentif d'une plante inspira à Tournefort, comme à Plumier, la passion de la botanique. Un couteau sur lequel un de ses camarades avait gravé son nom à l'aide d'un acide, suggéra à Bayen le désir de devenir chimiste. Il alla demander de l'eau-forte à un apothicaire de Reims, nommé Faciot : personnage bizarre, fougueux, enthousiaste, sorte de Paracelse au petit pied, qui lui montra son jardin garni de plantes rares, son cabinet plein de curiosités naturelles, et qui lui vanta la pharmacie comme la clef des belles sciences auxquelles il se montrait si jaloux de se consacrer. Bayen entra comme élève chez Faciot, et c'est là qu'il acquit les premiers éléments de ses connaissances scientifiques. C'est là aussi qu'il commença à étudier les hommes, car tous les curieux du pays venaient visiter les collections de Faciot; les amateurs comme les intrigants y abondaient et, par

la seule rectitude de son esprit, il ne tarda pas à apprécier la valeur de chaque individu, c'est-à-dire à distinguer l'ignorant et le fourbe du savant sérieux et intelligent.

Après avoir tiré tout le parti possible de son séjour à Reims, Bayen vint à Paris en 1719, et entra dans la maison de Charas, l'un des descendants de ce Moïse Charas, si longtemps l'honneur de la profession et dont le nom conservait à cette officine une juste célébrité.

A cette époque, l'illustre philanthrope Chamousset venait d'établir son hôpital modèle, dans lequel se trouvait nécessairement une pharmacie. Il demanda à Charas un élève capable de la diriger; celui-ci désigna Bayen, qui saisit vivement cette occasion de se distinguer et de s'instruire, tout en se rendant utile aux malheureux. Il organisa l'établissement avec tant d'habileté, d'ordre et d'économie qu'il y trouva de nouvelles ressources pour le service des pauvres. C'est alors qu'il se mit à suivre les cours de Guillaume Rouelle, et qu'il se fit admettre dans l'intimité de ce chimiste savant.

On ne possédait jusque-là aucune donnée certaine sur la composition des eaux minérales, que l'on n'appréciait encore que par l'impression qu'elles causaient sur nos organes. Le ministre ayant désiré donner quelque impulsion à cette branche de la science médicale, Bayen et Venel, son condisciple dans le laboratoire de Rouelle, furent chargés d'analyser les eaux minérales de la France. C'est à cette mission que l'on doit l'*Analyse des eaux de Bagnères-de-Luchon*, le premier et l'un des meilleurs ouvrages de Bayen.

L'entreprise fut interrompue par diverses circonstances. Venel, qui plus tard devint professeur à Montpellier, ne put continuer à seconder Bayen dans les travaux commencés en commun. En 1755, Bayen lui-même fut nommé pharmacien en chef de l'expédition dirigée contre l'île de Minorque. Le jeune savant trouva bientôt dans ses nouvelles fonctions l'occasion de donner la mesure de son zèle et de sa capacité. Les eaux potables sont rares dans cette île; on ne trouvait autour du camp que des eaux saumâtres ou de mauvaises citernes. Bayen découvrit et signala une source d'eau vive de la meilleure qualité, qui, sans être abondante, pouvait suffire aux besoins de l'armée. Dans

une autre circonstance, les officiers d'artillerie s'aperçurent qu'ils allaient manquer de salpêtre pour les mèches destinées aux bombes. Bayen, qui l'apprend, demande de la poudre à canon; il en extrait le salpêtre par le moyen le plus simple et le plus rationnel. Le siège est repris aussitôt et la ville assiégée ne tarde pas à se rendre.

Après la campagne de Minorque, Bayen passa avec le même titre à l'armée d'Allemagne, pendant la guerre de sept ans. On peut dire que c'est alors et surtout par ses soins que fut créée la pharmacie militaire qui a rendu de si nombreux services aux armées françaises. L'ordre et l'économie furent la base de cette organisation. Bayen, modèle d'activité et de vigilance, établit partout la subordination, la discipline, et excita le zèle de tous ses collaborateurs en donnant l'exemple de l'exactitude à remplir ses devoirs. Il avait surtout l'art de profiter, dans les cas imprévus, de toutes les ressources que pouvaient offrir les localités, ainsi que des productions indigènes, et il en résultait presque toujours une conquête nouvelle pour la science et pour l'art médical. Ainsi, dans une occasion difficile, l'ipécacuanha étant venu à manquer, il imagina de le remplacer par l'émétique à petite dose, combiné avec la rhubarbe, et le résultat des expériences fut pleinement conforme à ses prévisions.

A la paix de 1763, il fut nommé pharmacien en chef des camps et armées. Il vint alors à Paris où il retrouva avec bonheur Rouelle, Venel, Bordeu, Chamousset, Pia, Charlard et Darcet, ses amis les plus chers.

Bayen n'avait presque rien publié avant l'âge de quarante ans. Sa modestie l'avait empêché jusque-là de se produire seul sur le théâtre de la science. Enfin, en 1766, il se décida à publier son travail sur les eaux minérales de Bagnères-de-Luchon. C'est là une date remarquable, car c'est de ce moment que part l'abandon progressif de la doctrine stahlienne, dont Bayen, dans cet ouvrage, donna le premier signal (1).

(1) Le mémoire de Bayen parut dans le numéro d'avril 1774 du *Journal de Physique*, p. 278, et celui de Lavoisier, dans les *Mémoires de l'Académie des sciences*, septembre 1777, p. 592.

II.

Les mémoires de Bayen ont été recueillis et publiés par Malatret, son neveu, aussi pharmacien militaire, sous le titre d'*Opuscules chimiques*. Ils forment deux volumes in 8°, et renferment notamment quatre ouvrages qui placent leur auteur au meilleur rang parmi ces chimistes sérieux et pratiques qui précédèrent l'avènement de la nouvelle théorie et dont les noms furent en quelque sorte effacés par l'éclat de cette grande réforme. Son premier ouvrage eut pour sujet, comme nous l'avons dit, l'analyse des eaux minérales de Bagnères-de-Luchon (D). C'est dans la seconde partie de ce travail que l'on remarque la curieuse expérience relative à la réduction des chaux métalliques par la seule chaleur *sans intervention du charbon*, découverte qui fut la première attaque contre la doctrine du phlogistique et la véritable origine de ce qu'on appela bientôt la nouvelle chimie. Afin de constater de diverses manières la présence du soufre dans les eaux de Luchon, Bayen avait eu l'idée d'y verser une dissolution de mercure dans l'acide nitreux, dans l'espoir d'obtenir le sulfure de mercure connu sous le nom de *cinabre*. Sa prévision se réalisa. Il recueillit un précipité qu'il trouva composé de foie de soufre, de nitrate de soude et de cinabre ou vermillon. En faisant sublimer ce précipité, il remarqua dans le col de la cornue, à côté des cristaux de cinabre, quelques globules de mercure révivifié. Ce fut pour lui un trait de lumière, et il se proposa dès lors de reprendre ce travail qui lui parut devoir être fécond en observations nouvelles ; mais il établit dès lors ce point important : que le précipité *per se*, se réduit par la chaleur, sans addition d'aucun corps, et que le poids du métal et celui du fluide élastique recueilli répondent au poids de la chaux métallique employée.

Son second ouvrage eut en effet pour titre : *Essais d'expériences sur les précipités mercuriels, dans la vue de découvrir leur nature*. Il se compose de quatre mémoires qui parurent successivement dans le *Journal de physique*, du mois de février 1774 au mois de décembre 1775. Dans le premier, après avoir répété l'expérience du précipité de mercure qui, dans l'eau de Luchon, lui avait procuré du cinabre, il remarqua que

les chaux mercurielles mêlées d'un peu de soufre sont fulminantes quand on les chauffe vivement, à vaisseaux ouverts; phénomène qu'il attribue au mouvement excité entre le mercure et le soufre au moment de leur combinaison.

Dans le deuxième mémoire, qui parut deux mois après, il s'occupa de l'augmentation du poids des métaux dans les *chaux* obtenues, non plus par calcination, mais par précipitation. Les chimistes de l'époque n'avaient pas encore établi de distinction bien nette entre les *précipités* et les *chaux* métalliques; cependant les premiers s'obtenaient d'ordinaire par précipitation de la dissolution d'un métal dans un acide, par l'intermède d'un alcali, et ils pensaient que ces produits pouvaient retenir quelques traces du dissolvant ou du précipitant. Les *chaux* ne s'obtenaient que par la calcination d'un métal dans des vaisseaux ouverts. On sait que la chimie moderne a réuni les uns et les autres sous la dénomination d'*oxydes*.

En réduisant les chaux métalliques par le charbon, Bayen avait recueilli un gaz plus lourd que l'air ordinaire, qui, pendant la nuit, s'était dissous dans l'eau de la cloche et l'avait rendue acide. C'était de l'air fixe ou acide carbonique. Dans les expériences suivantes, comme il ne se servit plus de charbon, dont il avait déclaré l'emploi inutile, il recueillit encore un fluide élastique; mais il constata que celui-ci n'était pas soluble dans l'eau, par conséquent il lui fut facile d'en mesurer le volume. Il s'assura aussi que son poids était supérieur à celui de l'air commun, bien qu'inférieur à celui de l'air fixe, et il établit ces conclusions : 1° que les précipités de mercure sont réductibles par eux-mêmes; 2° que l'emploi du charbon n'est point nécessaire pour cette réduction; 3° que les conséquences qu'il avait d'abord tirées de ses recherches, pour les faire cadrer avec la doctrine de Stahl, étaient fausses; 4° enfin, que dans la chaux mercurielle, le mercure doit son état calcaire, non pas à une perte de phlogistique qu'il n'a point essuyée, mais à sa combinaison intime avec un fluide élastique dont le poids s'est ajouté à celui du métal.

Dans le troisième mémoire, qui parut en février 1775, Bayen constata que, parmi les chaux de mercure, le précipité *per se* était le plus facile à réduire. Après avoir réduit de même les

précipités obtenus du sublimé corrosif et du nitrate de mercure, il ajouta nettement que l'un et l'autre doivent leur état et l'augmentation de leur poids au fluide élastique qui, lors de leur réduction par la simple chaleur, a déplacé l'eau de son appareil chimico-pneumatique. Dans le dernier mémoire il examina le turbith minéral (sulfate mercuriel), dans lequel il démontra la présence de l'acide vitriolique. En le décomposant par la chaleur, il en retira de l'acide sulfureux et du mercure révivifié. A cette époque, on croyait encore généralement que l'acide vitriolique, en perdant son phlogistique, donnait naissance à du soufre. Bayen, qui avait rompu avec cette doctrine et qui affirmait que dans cette opération il n'y avait ni perte ni acquisition de phlogistique, faisait ressortir la faiblesse des raisonnements de Stahl à ce sujet, « lesquels, dit-il, en dernière analyse, se réduisent à ceci : Le mercure en se changeant en turbith minéral augmente de poids, donc il a perdu du phlogistique ! »

Lavoisier n'avait agi que sur les chaux de plomb et d'étain. Bayen eut l'heureuse idée d'opérer sur les chaux de mercure, bien plus facilement réductibles, mais il s'assura que les chaux de plomb se réduisent également par elles-mêmes. Lavoisier, qui n'avait pas encore recueilli l'oxygène, avait bien avancé que l'augmentation du poids des métaux était due à la fixation d'une matière aérienne, mais il n'avait pas osé trancher la question du phlogistique, ce qu'il ne fit que dans son mémoire de septembre 1777, c'est-à-dire trois ans et demi après Bayen (1).

(1) Voici en quels termes Lavoisier exprimait son abandon de la doctrine de Stahl : « Je hasarde de proposer aujourd'hui à l'Académie une théorie nouvelle de la combustion, ou plutôt, pour parler avec la réserve dont je me suis imposé la loi, une hypothèse à l'aide de laquelle on explique d'une manière très-satisfaisante tous les phénomènes de la combustion, de la calcination, et même en partie ceux qui accompagnent la respiration des animaux. J'ai déjà jeté les premiers fondements de cette hypothèse, » pages 279 et 280 du premier tome de mes *Opuscules physiques et chimiques*; mais j'avoue que, peu confiant dans mes propres lumières, je n'osais pas alors mettre en avant une opinion qui pouvait paraître singulière, et qui était directement contraire à la théorie de Stahl et à celle de plusieurs hommes qui l'ont suivi. » (*Mémoires de l'Académie des sciences*, année 1777, p. 502; *Œuvres de Lavoisier*, 1862, t. II, p. 225.)

Celui-ci, dès le mois d'avril 1774, après avoir réduit les chaux mercurielles sans charbon, et tenu dans ses mains l'oxygène, à la vérité, sans en examiner la nature, admit dès lors comme démontrée la lumineuse *hypothèse* de Lavoisier (car c'est ainsi que ce dernier la caractérise lui-même), et repoussa résolument comme illogique, la doctrine de Stahl. Malheureusement, il ne completa point sa découverte et l'on doit s'étonner qu'il se soit tellement approché du but sans l'atteindre tout à fait (1).

L'idée qu'eut Priestley, et qu'il attribua au hasard, de plonger dans le gaz une bougie en ignition, ne se présenta pas plus à l'esprit de Lavoisier qu'à celui de Bayen. Ce dernier en fut probablement détourné, parce que, dans ses premières expériences, le gaz obtenu n'était que de l'air fixe, mais surtout parce que ses recherches avaient un autre objet, à savoir : l'étude des précipités mercuriels et leur réduction par la simple chaleur, ce qui, à ses yeux, impliquait la fausseté absolue de la doctrine de Stahl.

Bayen avait longtemps habité le midi de la France. Il avait une vive prédilection pour les Pyrénées, dont il parlait toujours avec enthousiasme. Aussi, après l'examen des eaux minérales de cette région, voulut-il s'appliquer à l'étude des pierres et des marbres les plus intéressants qui y sont répandus. Il consacra près de douze années à ce travail qu'il ne publia qu'en 1778.

Les recherches de Bayen sur les minéraux ont vivement éclairé la science au sujet des terres et des alcalis, surtout à l'égard de l'alumine, de la magnésie et de la silice. Il était tellement exercé à reconnaître la qualité des marbres, qu'à leur seule inspection, il jugeait les veines susceptibles de se décomposer rapidement et celles qui pouvaient résister aux agents extérieurs. C'est ainsi qu'il désigna à Dèyeux, dans les marbres de Trianon et dans ceux de la statue de Louis XV, ceux qui devaient s'altérer les premiers. Trois ans après, sa prédiction s'était accomplie.

(1) Dès cette année 1774, Bayen se séparait de la doctrine stahlienne dans les termes suivants : « *Je ne tiendrai plus le langage des disciples de Stahl, qui seront forcés de restreindre leur doctrine, ou d'avouer que les précipités mercuriels dont je parle ne sont pas des chaux métalliques, quoique quelques-uns de leurs plus célèbres chimistes l'aient cru ; ou enfin qu'il y a des chaux qui peuvent se réduire sans le concours du phlogistique.* » *Journal de physique*, 1774, p. 278.)

Le dernier grand travail de Bayen eut pour sujet *l'analyse de l'étain*. Vers 1740, l'habile chimiste saxon, Henckel, avait annoncé que l'étain contenait de l'arsenic. Quelques années après, un savant non moins célèbre, Marggraf, de Berlin, avait répété ses expériences et confirmé son assertion, ce qui alarma la société sur les dangers de l'emploi de ce métal (1). Le gouvernement s'en émut, et M. Lenoir, lieutenant général de police, chargea le collège de pharmacie d'approfondir la question. Une commission de trois membres fut nommée. Elle se composait de Rouelle cadet (Hilaire Marin), de Charlard et de Bayen. Le travail était à peine commencé lorsque Rouelle vint à mourir. Charlard et Bayen n'en continuèrent pas moins les expériences entreprises. Le premier, homme habile et consciencieux, en prépara tous les matériaux, et Bayen se chargea du rapport, qui forma une monographie complète de l'étain, au point de vue historique, minéralogique, chimique et même industriel.

Cette monographie comprend quatre sections. Elle commence par une introduction relative à l'usage de l'étain depuis les temps les plus reculés : morceau d'érudition remarquable, tiré des prophètes, des poètes et des savants de l'antiquité. Bayen, qui lisait familièrement le Pentateuque, était très-versé dans l'histoire et dans les langues anciennes, qui formaient l'une de ses études de prédilection.

On sait que l'étain est trop mou et trop fusible pour être employé pur aux usages ordinaires. Il faut donc l'allier à d'autres métaux, comme le cuivre, le zinc, le bismuth ou l'antimoine, afin de lui donner plus de solidité sans le rendre cassant. Bayen traita l'étain pur, successivement par la calcination et par les acides énergiques, et il étudia les sels qui en résultent. En répétant les expériences des chimistes allemands, il s'assura que la poudre précipitée de la dissolution de l'étain dans l'eau régale n'était pas de l'arsenic, et que le léger sublimé obtenu par sa

(1) Ces recherches avaient été provoquées par un écrit du docteur Schults, publié en 1722, sous ce titre : *Dissertatio qua mors in olla ; seu metallicum contagium in ciborum, potuum et medicamentorum præparatione ac asservatione cavendum indicatur*. Altdorff, in-4°. Cet ouvrage avait obtenu un grand retentissement en Allemagne.

calcination en vase clos n'était autre chose qu'une chaux d'étain analogue aux fleurs de zinc ou pompholix : produit fort inoffensif, car il en fit avaler à un petit chien d'assez fortes doses, sans qu'il en résultât aucun accident. Il forma ensuite un alliage d'étain et d'arsenic dans différentes proportions et il montra que la moindre quantité de ce dernier métal rendait l'étain si cassant qu'il ne pouvait plus servir aux emplois habituels ; enfin, il reconnut que l'acide marin qui le dissout complètement, permettrait d'y reconnaître la présence de la chaux arsenicale, même dans la proportion d'une partie sur 2,304.

Dans l'étain de Cornouailles, il trouva $1/763^{\circ}$ d'arsenic métallique et quelque alliage de métaux divers sans inconvénients pour la salubrité. Quant à l'étain destiné à la fabrication des ustensiles, il indiqua les moyens d'y reconnaître la présence du cuivre, du zinc, du plomb et de l'antimoine, ainsi que les moyens d'en séparer tous ces métaux, même le bismuth et l'argent par l'eau régale et par l'acide marin.

La dernière partie de ce travail contient les réponses aux questions posées par l'administration, et qu'il résume ainsi : L'étain pur n'est nullement dangereux par lui-même. Le moins pur contient environ $1/700^{\circ}$ d'arsenic. Il faudrait donc avaler une once d'étain pour absorber un grain d'arsenic métallique, lequel d'ailleurs est moins vénéneux que la chaux arsenicale. Les expériences sur les animaux prouvent que l'étain allié à $1/64^{\circ}$ et même à $1/16^{\circ}$ d'arsenic, mêlé à leurs aliments, ne nuit point à leur santé. La vaisselle d'étain perdant fort peu de son poids, même par un long usage, la proportion d'arsenic qui s'y trouve mêlée naturellement serait si minime qu'elle ne saurait avoir aucune action sur l'estomac. Quant aux alliages nécessaires pour le rendre propre aux emplois usuels, le prix plus élevé du cuivre et de l'antimoine ne permettrait pas d'en ajouter au delà d'une petite proportion. Le zinc et le bismuth ne sont point délétères ; mais il n'en est pas de même du plomb qu'on y mêle parfois jusqu'à la proportion de 25 pour cent : fraude coupable qui a rendu la consommation de l'étain de moins en moins étendue, car le plomb, d'ailleurs beaucoup moins cher, contient souvent de l'arsenic, et qui a augmenté l'emploi du verre, de la faïence et de la porcelaine, bien préférables sous tous les rapports.

Les travaux scientifiques de Bayen ne sont pas nombreux, mais il n'en est aucun qui ne porte un caractère de nouveauté, de sincérité et d'utilité pratique. L'exactitude, la netteté, le lachisme des expériences rappellent la manière de Bergmann et de Scheele. L'analyse des eaux de Luchon est un modèle de recherches consciencieuses et complètes. La chimie analytique était encore au berceau; Bayen sentit la nécessité de lui ouvrir une voie nouvelle. Tout fut donc changé dans le plan qu'il adopta: instruments, appareils, réactifs, procédés et méthode. Sauf l'explication de certains phénomènes, encore empruntée parfois à la doctrine régnante, c'est l'ouvrage le plus neuf et le plus achevé du même genre qui ait paru à cette date. Le travail sur *les précipités de mercure* fait époque dans les annales de la chimie moderne. Il porta les premiers coups à la doctrine du phlogistique; il est le germe de toutes les découvertes qui ont servi à établir les fondements de la nouvelle théorie. L'étude sur *les marbres* fit faire un pas considérable à la connaissance des minéraux; elle introduisit l'analyse chimique dans cette matière et amena par la suite une réforme radicale dans la classification des espèces minérales; enfin, les *recherches sur l'étain*, en éclairant l'histoire de ce métal, rassurèrent le public sur son emploi et avancèrent l'analyse des métaux par la voie humide. Ce travail fut regardé comme un chef-d'œuvre de doximastie. Aussitôt qu'il parut les inquiétudes cessèrent, et ce métal si utile reprit tous ses droits.

III.

Si c'est là que s'arrêtent les services que Bayen rendit à la science, ce ne sont pas les seuls dont le pays lui soit redevable. Vers la fin de sa vie et jusqu'à son dernier jour, il ne cessa pas de travailler au perfectionnement du service de santé des armées, l'un de ses meilleurs droits à la reconnaissance publique. Richard d'Hantesierk, premier médecin des camps et armées, d'avait connu et distingué à l'armée d'Allemagne. Il avait remarqué son activité, son intelligence, son esprit fertile en ressources, mais surtout son humanité. Si un soldat était gisant sur le champ de bataille et si les chariots ou les brancards venaient à manquer, Bayen le chargeait sur ses épaules et le por-

taut jusqu'à la première ambulance. Son exemple soutenait et animait ceux qui en étaient les témoins. Aussi, Richard, devenu inspecteur général des hôpitaux militaires, s'empressa-t-il de nommer Bayen pharmacien en chef, et c'est aux travaux de ces deux hommes éminents que l'on doit l'organisation du service de santé des armées.

Bien que le nom de Bayen n'ait pas obtenu autant d'éclat que celui des grands chimistes de la même époque, ses découvertes occupent dans l'histoire de la science un rang des plus distingués. Ses écrits sont des modèles de précision, de clarté et de méthode. Les devoirs officiels de sa place étaient si nombreux et si graves, qu'il ne put jamais consacrer à la science que de rares loisirs; c'est ce qui explique pourquoi il produisit si peu et à de si rares intervalles. Mais du moins les ouvrages qu'il a laissés sont-ils irréprochables. On a dit que la conscience dans les œuvres d'art était comme le sentiment du devoir dans la vie morale. Ces deux qualités se trouvent en effet souvent réunies dans le même individu: Bayen en est un heureux exemple.

Appelé par son service à de fréquents voyages, il ne quittait jamais un pays sans l'avoir exploré complètement et sous les rapports les plus divers. Il en étudiait la topographie, le sol, la culture, les productions naturelles; les mœurs, les usages, et il se plaisait à indiquer aux industriels les sujets ainsi que les localités qu'il jugeait propres à de nouvelles entreprises.

Son ardeur pour le travail et l'étude semblerait impliquer une certaine avidité pour la gloire, et pourtant personne n'était moins que lui dominé par ce sentiment. Aussi, loin de réclamer la priorité de la découverte de l'oxygène, il appela le premier l'attention des chimistes sur les vues de Lavoisier, auxquelles il s'empressa de rattacher les siennes, abandonnant dès lors la doctrine phlogistique. Il revendiqua en faveur de Gosse et de Duhamel la découverte de l'existence de la potasse toute formée dans les végétaux. C'est lui qui découvrit, dans la bibliothèque de M. de Villiers, l'unique exemplaire de la brochure de Jean Rey, réimprimée depuis par Gobet, avec celle de Moitrel d'Élément.

Doté d'une remarquable adresse et très-exercé aux manipulations, il construisait lui-même les instruments et les appareils

dont il avait à se servir. Il s'appliquait à simplifier les machines, les procédés industriels, et on lui doit, sans le savoir, une foule de perfectionnements de cette nature, aujourd'hui passés dans la pratique des laboratoires et des ateliers. Il était toujours prêt à faire valoir les travaux des autres, comme à faire bon marché des siens, pensant qu'il n'avait aucun droit à la reconnaissance publique, pour n'avoir fait, après tout, que remplir son devoir.

Simple et modéré dans ses goûts comme dans ses habitudes, Bayen n'attachait aucun prix au bien-être matériel. Content de son sort, il ne désirait rien de plus que ce qu'il avait acquis par son travail, et il communiquait volontiers ses idées et ses vues, même celles qui lui eussent été les plus profitables pour sa gloire ou sa fortune. On connaissait cette disposition généreuse, et plus d'un homme peu délicat ne craignit pas d'en abuser. Voici ce qu'on rapporte à ce sujet :

« Un de ces hommes qui sont aux savants ce que les frelons sont aux abeilles, avait puisé dans une conversation avec Bayen, des idées qu'il eut ensuite l'impudeur de s'approprier. Bayen le sut, en rit, et dédaigna de crier au larcin, comme eussent fait tant d'autres en pareil cas. Le même homme, qui trouvait commode de moissonner sans avoir semé, revint piller le champ fécond qu'il était difficile d'épuiser. Bayen se prêta à sa manœuvre et lui communiqua tout ce qu'il voulait savoir; mais à l'instant où le parasite, content de son butin, se confond en remerciements et se dispose à le quitter, Bayen, avec sa simplicité ordinaire, l'arrête et lui dit : Vous ne saviez donc rien de ce que je viens de vous dire? — Non, j'avoue que je l'ignorais complètement. — Dans ce cas, repartit Bayen, j'ai maintenant une grâce à vous demander; c'est qu'en descendant mon escalier, vous ne disiez pas à la porte que vous êtes monté pour me l'apprendre. »

Le fond de son caractère était le courage, la droiture, la franchise et le désintéressement. Un sentiment rigoureux de justice le rendait inaccessible aux influences étrangères, et, dans la distribution des emplois qui dépendaient de lui, il ne se laissait jamais guider que par le mérite réel des candidats.

Sa conversation était piquante et instructive. Il parlait bien, narrait avec charme et d'une manière pittoresque; son esprit

était varié, lumineux et solide. Sa mémoire était excellente. Il n'avait pas même oublié dans sa vieillesse ces vers barbares que les anciens instituteurs avaient imaginés pour fixer certaines règles élémentaires dans l'esprit des enfants. Il aimait à les citer et en faisait parfois des applications aussi ingénieuses que plaisantes. Sa première éducation dans la maison paternelle avait été sévère. Plus tard, il trouva chez les instituteurs du collège de Troyes, les principes de Port-Royal, qui proscrivaient les beaux-arts comme des aliments de sensualité, flattant la mollesse et altérant l'énergie de la vertu. Ces puritains sincères interdisaient la danse comme un exercice profane. Pour eux, la musique ne tendait qu'à amollir les âmes; le violon était un instrument immoral, et, pour régler les mouvements, la démarche et la contenance d'un jeune homme, ils ne trouvaient rien de mieux que l'usage des castagnettes.

Heureusement, le jeune élève avait peu de penchant pour la culture des beaux-arts, mais il annonçait une aptitude décidée pour l'étude des sciences, ce qui ne l'empêcha pas de se livrer toute sa vie au goût de la saine littérature. Il avait surtout celui des recherches de chronologie, d'étymologie et de grammaire (1). C'était un linguiste fort distingué, et il est étonnant que les auteurs de la nouvelle nomenclature chimique ne l'aient point appelé à concourir avec eux à cette œuvre importante et difficile.

Bayen avait une gaieté naturelle, expansive et douce, sans aucune nuance de malignité ou de persiflage, cette plaie de la société de nos jours. Son humeur était d'une égalité parfaite. Sa philosophie, qui était sincère, se montrait dans ses actes comme dans ses discours. Il avait retenu de ses lectures et de ses voyages une multitude d'anecdotes qu'il contait d'une manière charmante. Il était aussi doux et placide dans le repos, que sérieux et austère dans le travail. « C'était, comme on l'a dit, la souplesse de l'arc détendu. »

(1) Toutes les fois qu'il en trouve l'occasion, il redresse l'usage général, quand il s'écarte trop des étymologies. C'est ainsi qu'il s'élève en plusieurs endroits contre la dénomination de la magnésie. (*Opusc. chim.*, t. II, p. 200).

Cet excellent homme ne pouvait avoir et n'eut jamais d'ennemi. Sur la fin de sa vie, un pamphlet misérable vint seul troubler un moment le calme de sa belle âme: Un jeune écrivain avait osé dire que « Bayen et son collègue étaient de vieilles têtes remplies des préjugés de l'ancien régime. » A l'audition de ce passage, il arrêta le lecteur, et lui dit avec une certaine vivacité : « Écrivez en marge que ces vieilles têtes sont toujours « prêtes à communiquer à ceux qui y ont recours le fruit de « leurs lumières et de leur expérience. Quant aux préjugés, il « leur en reste deux qu'ils ont reçus en héritage de leurs parents « et dans lesquels ils persévéreront jusqu'à la mort : *c'est d'ex- « cluser les sots et de pardonner aux méchants.* »

Quoique la constitution physique de Bayen fut assez robuste, sa santé commença à s'altérer vers l'âge de soixante ans. Des voyages pénibles, la perte de ses meilleurs amis, quelques chagrins domestiques et la fatigue de ses derniers travaux, aggravèrent son état; cependant, il ne mourut qu'en 1798, à l'âge de 73 ans.

Bayen était membre de l'Institut; de la Société de médecine, de la Société d'agriculture de Paris, du collège de pharmacie, et l'un des inspecteurs généraux du service de santé des armées. Sa longue existence fut noblement remplie. Il fit avancer la science, il honora sa profession, il créa la pharmacie militaire et l'organisation si parfaite du service qui s'y rapporte; enfin, il donna l'exemple d'un caractère irréprochable, ferme, bienveillant et désintéressé.

Messieurs, au moment où la statue de Parmentier, son successeur immédiat, et celle de Vauquelin, notre illustre directeur, vont s'élever dans le parvis de cette école, nous aimerions à voir consacrer au moins un modeste buste à la mémoire du savant et vertueux Bayen, non moins digne d'un tel honneur; de Bayen trop oublié, dont nous avons saisi avec bonheur l'occasion de rappeler les titres et le souvenir, en présence d'une assemblée si capable de les apprécier (1).

(1) L'administration municipale semble s'être associée par avance à ce vœu, en donnant le nom de Bayen, à une rue nouvellement ouverte, dans l'un des arrondissements de Paris.

SOCIÉTÉS SAVANTES.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Recherches chimiques sur la composition des os découverts à Pompéi.

Par M. S. DE LUCA.

Les ossements qu'on a trouvés jusqu'à présent à Pompéi appartiennent à l'homme et aux animaux domestiques, tels que le cheval, le chien, le chat, etc., etc. On a monté des squelettes avec les os de ces animaux, et on peut les voir et les étudier au musée de Pompéi. Les dernières fouilles, conduites par le savant directeur M. Fiorelli, ont amené une découverte peut-être unique dans son genre. Voici en quoi elle consiste. Dans une petite rue de Pompéi, sous des amas de débris, ayant aperçu un espace vide au fond duquel apparaissaient des ossements, on versa aussitôt dans les creux du plâtre délayé avec de l'eau, et la même opération fut répétée en d'autres endroits où l'on avait vu des ossements semblables. Après quelques instants, le temps nécessaire pour laisser durcir le plâtre, on enleva avec beaucoup de soin la croûte extérieure terreuse, et on se trouva en présence de quatre cadavres, dont deux réunis ensemble et les deux autres séparés. Ce sont des corps humains moulés par le Vésuve et conservés dans cette enveloppe de cendre qui en reproduit les vêtements, la chair et presque la vie.

L'un de ces corps est celui d'une femme, auprès de laquelle on a retrouvé des pièces de monnaie et des bijoux, ce qui montre qu'elle s'portait ses objets précieux, quand elle tomba dans l'endroit où on l'a retrouvée; on distingue fort bien sa coiffure et le tissu de ses vêtements, le bras gauche se lève et se tord et la main est crispée; son attitude est celle de l'agonie. Près d'elle étaient tombées une autre femme et une jeune fille; la plus âgée était peut-être le père, on les voit épouser

si elles dormaient toutes deux sur le même lit; la jeune fille avait appuyé la tête sur un de ses bras; l'une de ses mains est entr'ouverte comme si elle y avait tenu quelque chose; les jambes sont relevées en arrière et posées l'une sur l'autre. Le quatrième corps est celui d'un homme, sans doute d'un soldat, qui, couché sur le dos, est mort bravement; ses vêtements sont très-bien marqués; le ventre est gonflé comme celui des autres corps, peut-être sous l'influence de l'eau qui tomba après l'éruption du Vésuve : ce gonflement est précisément celui qu'on remarque sur les personnes noyées; sa bouche est ouverte; son nez et ses joues se dessinent vigoureusement.

Le Vésuve, en engloutissant la ville de Pompéi sous une couche de pierres et de cendres, l'a protégée contre les injures du temps et les violences des hommes, et a conservé ainsi pour un long temps des richesses et des objets très-déliés que les agents atmosphériques auraient détruits en moins d'un siècle.

Les os d'homme trouvés à Pompéi n'ont pas tous la même composition chimique, mais tous contiennent les principes qu'on rencontre dans les os de l'époque actuelle. Lorsqu'on les chauffe dans l'étuve Gay-Lussac, à la température de 100 à 120 degrés, ils perdent environ 8 à 9 pour 100 de leur poids : cette perte représente l'eau hygrométrique des os. Par l'action de la chaleur rouge et hors du contact de l'air, les os à l'état sec se noircissent et accusent une perte en poids de plus de 16 pour 100. Si la calcination des os est faite à l'air libre, la diminution de poids s'élève au delà de 20 pour 100, et le charbon, qu'on obtient en vases clos, disparaît sous la forme d'acide carbonique.

La matière, soluble dans le sulfure de carbone, qu'on retire des os, n'est pas abondante; souvent elle est nulle, et quelquefois on en obtient des traces. On n'en retire pas des dents d'homme ou de cheval. Les os de grande épaisseur en fournissent un peu, et alors, par l'action de la chaleur, cette matière brûle comme les corps gras sur une lame de platine, se carbonise ensuite et disparaît enfin sans laisser de résidu.

La quantité d'acide carbonique, et par conséquent celle de carbonate de chaux, que les os de Pompéi contiennent, est très-variable; on obtient un acide carbonique de 4 à 5, de 5 à 6, quelquefois même de 8 à 9 pour 100 : la quantité de chaux est

proportionnelle à ces quantités variables d'acide carbonique. Lorsqu'on fait ces dosages d'acide carbonique, le tube de verre, dans lequel on introduit la matière des os pulvérisée avec de l'acide sulfurique concentré, diminue sensiblement de poids à chaque opération et on voit qu'il est attaqué. Cette perte est due à du fluor contenu dans les os et qui a produit, avec le silicium du verre, du fluorure de silicium volatil. Tous les os examinés contiennent du fluor sous la forme de fluorure de calcium.

La quantité de phosphate de chaux est aussi variable que le carbonate dans les os de Pompéi. Cette variabilité tient aux actions des agents terrestres et atmosphériques et, en particulier, à celle de l'eau chargée d'acide carbonique, qui à la longue dissout les carbonates et les phosphates de chaux.

Les os enfouis dans le sol peuvent perdre par l'action de l'eau et de l'acide carbonique, une grande partie de leurs sels calcaires; mais les matières organiques des os sont celles qui résistent le mieux aux mêmes agents. En effet les os de Pompéi, au moment où on les découvre, sont en quelque sorte mous, et lorsqu'on les traite par les acides faibles, ils perdent toute leur matière minérale qui passe dans la liqueur acide, tandis que la matière organique reste, comme les cartilages, à l'état gélatineux, sous la forme primitive des os. Il n'en est pas ainsi lorsqu'on abandonne les os, pendant longtemps, au contact de l'air : les acides faibles dans ce cas ne séparent qu'une très-petite quantité de matière organique.

L'azote présente les mêmes phases que la matière organique, mais c'est l'élément qui résiste le mieux aux agents de l'atmosphère. L'hydrogène et le carbone des matières organiques disparaissent progressivement, par l'action de l'air, sous la forme d'eau et d'acide carbonique, tandis que l'azote reste engagé avec l'hydrogène et le carbone en excès, en produisant des matières humiques particulières qui opposent une grande résistance à l'action destructive des agents extérieurs. Hors du contact de l'air et enfoncé sous le sol, la matière organique des os peut se conserver longtemps et les matières organiques azotées peuvent s'y conserver plus longtemps encore. Le contraire arrive sous l'influence des éléments de l'air atmosphérique : les matières

organiques non azotées ou azotées s'y détruisent plus facilement que lorsqu'elles sont enfouies dans le sol. On ne peut donc pas déterminer avec exactitude l'ancienneté des os en dosant l'azote qu'ils contiennent sans préciser les conditions de leur conservation, ce qu'il n'est pas possible de faire pour une longue période de temps. Ces résultats peuvent jeter quelque lumière sur la formation des os fossiles, car jusqu'à ce jour on n'en a pas trouvé dans les fouilles de Pompéi.

Sur plusieurs squelettes d'homme et sur un squelette de cheval, j'ai vérifié que les os de la moitié droite du corps sont plus lourds que les os correspondants du côté gauche. Ceci confirme mes précédents résultats, communiqués l'an dernier à l'Académie, sur les rapports de poids entre les os du squelette chez l'homme et les étend aux autres animaux. Le squelette du cheval mentionné appartient à un animal de cinq ans, et il est de même taille que ceux qu'on voit aujourd'hui dans l'Italie méridionale.

Avec les os de Pompéi appartenant à un cheval, j'ai pu obtenir en proportion notable de l'acide carbonique, du phosphate acide de chaux, de l'acide phosphorique, du phosphore, de la gélatine, du noir animal, etc. Ces produits sont précisément ceux qui existaient dans le squelette de l'animal vivant, il y a déjà dix-huit siècles, et ils figureront dans le musée que l'on construit en ce moment à Pompéi même.

Nouveaux procédés ayant pour but de rendre les métaux d'une couche adhérente et brillante d'autres métaux.

Mémoire de M. Fréd. Weil, présenté par M. Dumas.

Les bains que j'emploie pour déposer les métaux les uns sur les autres sont des sels ou des oxydes métalliques tenus en dissolution alcaline sodique ou potassique, soit, ce qui est le cas le plus fréquent, au moyen de matières organiques telles que : acide tartrique, glycérine, albumine, ou toute autre substance empêchant la précipitation de l'oxyde par l'alcali fixe, soit encore par l'excès de l'alcali fixe lui-même.

J'opère les revêtements métalliques au moyen de ces bains

selon les différents cas, soit avec, soit sans le concours et le contact du zinc ou du plomb métallique, soit à la température ordinaire, soit à une température plus ou moins élevée.

Par voie d'immersion dans des bains à composition analogue, je puis également colorer en nuances diverses et brouzer à volonté les métaux préalablement cuivrés.

J'attribue le plus d'importance pratique à mes procédés de cuivrage et de bronzage du fer, de la fonte et de l'acier, attendu qu'au moyen des procédés connus en usage non-seulement on n'obtient point d'adhérence suffisante, mais qu'on est encore obligé d'empâter préalablement ces métaux de plusieurs couches de substances étrangères, conductrices de l'électricité, avant de les soumettre à l'action de la pile ou du sulfate de cuivre.

Le fer, la fonte et l'acier sont non-seulement cuivrés par mes moyens avec une solidité caractéristique qui permet de les distinguer des mêmes métaux cuivrés et bronzés par les méthodes en usage, mais je puis en outre varier à volonté les couleurs et les tons, et produire une série de résultats que l'industrie n'a pu obtenir jusqu'ici.

Je puis aussi, par les moyens décrits, argenter, nickeler, etc., etc., le fer, la fonte et l'acier cuivrés par mes procédés.

Mes procédés sont susceptibles d'un grand nombre d'applications industrielles du plus grand intérêt, que j'ai étudiées particulièrement, mais dont l'énumération trop étendue serait sans objet ici.

Les objets en fer, fonte et acier ainsi cuivrés ou bronzés peuvent résister, à l'abri de la pluie, à tous les agents atmosphériques et à des températures des plus élevées. Ils résistent également à l'eau, pourvu qu'ils y soient plongés entièrement.

Pour que lesdits objets cuivrés par mes procédés puissent également résister à la pluie, c'est-à-dire aux alternances d'humidité et de sécheresse et à l'eau de la mer, je donne une épaisseur plus forte à la couche de cuivre, soit au bain dit de *galvano*, c'est-à-dire au moyen de la pile et d'une dissolution acidulée de cuivre, soit à la pile et avec mes dissolutions spéciales. L'adhérence du cuivre sur le fer, la fonte et l'acier traités par mes moyens étant complète et parfaite, une épaisseur supplémentaire d'une fraction de millimètre donnée à la pile

est largement suffisante. Les objets ainsi traités, tout en reproduisant fidèlement les détails les plus délicats d'une pièce ornementée, possèdent toute la solidité désirable.

Mon procédé offre donc à la fois une économie très-considérable et des avantages marqués sur les procédés de cuivrage en usage.

En terminant, je vais encore citer un fait qui, au point de vue théorique surtout, me paraît présenter de l'intérêt. J'ai trouvé que le cuivre décapé se couvre d'une couche adhérente de zinc au contact du zinc métallique lui-même, dans une dissolution assez concentrée de soude ou de potasse caustique. Ce zincage s'opère tout de suite en chauffant le bain de 60 à 100 degrés centigrades. A froid il n'a lieu qu'au bout d'un temps plus ou moins long, selon l'alcalinité du bain, et ne se fait qu'incomplètement. Le zinc métallique s'oxyde et se dissout dans la soude, phénomène accompagné d'une précipitation de zinc métallique sur le cuivre et de dégagement d'hydrogène d'une odeur fétide et piquante.

Des produits industriels que l'on peut retirer de la culture en grand du mahonia illicifolia à feuille persistante.

Note de M. A. BOUTIN, présentée par M. Palouze.

Cet arbuste a été importé depuis une trentaine d'années environ en Europe, où on le cultive aujourd'hui comme arbuste d'ornementation pour nos jardins.

Toutes les gares des chemins de fer en sont largement pourvues. C'est l'arbuste le premier en fleurs qui s'y fasse remarquer dès le commencement de mars.

Sa fleur est d'un jaune tendre, tombant en grappes, entourant la tige de distance en distance. Aussitôt que les pétales commencent à tomber, on voit, attaché à chaque pédoncule de la grappe, un petit grain qui se développe rapidement, et l'ensemble prend la forme d'un petit raisin, semblable à celui de la vigne. Arrivé à une certaine grosseur, le grain commence à tourner et prend une teinte violet clair qui se fonce de plus en plus jusqu'à parfaite maturité, qui a lieu du mois d'août au

mois de septembre. Alors la grappe est d'un violet noir velouté, semblable à celui du pinot ou noirier; le fruit a une saveur douce et acide en même temps, et chaque graine ou baie renferme d'un à quatre pepins, couleur d'acajou, de forme oblongue, et offrant, lorsqu'on les coupe par moitié étant secs, une apparence plutôt cornée qu'amylacée.

En 1862, m'étant procuré quelques kilogrammes de fruits de mahonia, je leur fis subir une coction préalable et j'en exprimai le suc, qui marquait 11 degrés au gleucoœnomètre. Il avait une couleur d'un pourpre très-foncé, et mis dans une bouteille de 10 litres environ, il ne tarda pas à entrer en fermentation alcoolique. Après huit jours écoulés, la liqueur avait une odeur fortement vineuse; j'en fis plusieurs essais à l'alambic Salleron, et j'obtins pour résultat toujours 7 pour 100 d'alcool. En 1863, je répétai l'expérience sur des fruits provenant des mêmes arbustes que l'année précédente, et la force alcoolique du suc fermenté accusait 7 1/2 pour 100. Les vins blancs ordinaires de notre vignoble n'accusaient pas une force alcoolique supérieure.

A la fin d'août dernier, grâce à l'obligeance du chef de gare de notre ville de Châtellerault, il m'a été permis, comme dans les années précédentes, de recueillir 40 à 50 kilogrammes de grappes de mahonia. Je les ai introduites dans un petit fût, après les avoir préalablement foulées à la manière du raisin pour faire le vin; au bout de quelques heures, la fermentation était en pleine activité. Lorsqu'elle a été terminée, j'ai fait un essai de la liqueur vineuse avec l'appareil Salleron : elle m'a donné 8 pour 100 d'alcool. On voit par là que, de même que pour la vigne, plus les étés sont secs et chauds, plus la proportion du sucre augmente, plus, par conséquent, on peut retirer d'alcool des fruits du mahonia. Cette année, ayant pu, par la distillation d'une quantité de fruits plus considérable que les années précédentes, obtenir quelques litres d'alcool, j'ai pu en apprécier la qualité.

Cet alcool, étant bien rectifié, a tout à fait l'odeur et la finesse du goût de l'alcool de vin obtenu au degré de 86 degrés centigrades.

D'après la quantité de fruits que j'ai eue cette année à ma

disposition, il m'a été facile d'établir la quantité de jus pour 100 que peuvent fournir les grappes du mahonia. Ainsi 100 kilogrammes donneront, après fermentation et étant soumis à une bonne pression :

| | |
|-------------------------------|--------|
| Jus fermenté. | 85,00 |
| Rafles et pellicules. | 10,00 |
| Graines ou pepins. | 5,00 |
| | <hr/> |
| | 100,00 |

Soumettant à la distillation les 85 centièmes de liqueur vineuse, on trouve, en prenant pour moyenne le rendement de 7 1/2 pour 100, en alcool absolu, c'est-à-dire à 100 degrés, 6^m,37, qui, réduits en esprits 3/6 à 86 degrés fourniront 7^m,40.

Le second produit du mahonia que l'on peut également utiliser avec avantage, c'est le pepin.

Les pepins du mahonia, étant torréfiés et broyés à l'instar du café, donnent, par leur infusion à chaud, une liqueur dont le goût et l'odeur ont la plus grande similitude avec ce dernier, et qui possède les mêmes propriétés hygiéniques, c'est-à-dire qu'elle est tonique, excitante et qu'elle éloigne le sommeil. Par un essai comparatif, j'ai pu reconnaître que les pepins du mahonia renferment environ la même quantité d'huile que le café, et que cette huile a la plus grande analogie avec celle que j'ai obtenue du café.

D'après ce que je viens de décrire brièvement, on voit que l'on peut utiliser très-avantageusement pour le commerce et pour l'industrie les deux principaux produits du mahonia, en le cultivant sur une grande échelle. Cet arbuste, qui n'a jusqu'ici servi qu'à l'ornementation de nos jardins, est d'une reproduction fort facile, soit par semence, soit par couchure ou provin. Sa culture n'exige pas de grands soins, il croît à peu près dans tous les terrains, et il existe en France beaucoup de terrains incultes, ou dont le rapport est à peu près nul, qui pourraient être utilisés par la culture du mahonia.

Le mahonia étant un arbuste de soutienement pour les terres, les compagnies des chemins de fer pourraient en planter leurs talus de déblais et de remblais, qui, pour la plupart, ne sont garnis que d'acacias.

Le mahonia serait aussi propre à former les haies placées de chaque côté de la voie.

Aujourd'hui, où le reboisement des montagnes est à l'ordre du jour, les eaux et forêts pourraient trouver dans cet arbuste ce qui est leur pierre d'achoppement, à savoir, l'absorption des eaux pluviales.

Cet arbuste réunirait donc à lui seul l'absorption des eaux, étant à feuille persistante ; un revenu qui pourrait par la suite devenir très-important ; enfin, il offrirait un aspect riant, par suite de sa verdure continuelle.

***Sur un appareil propre aux analyses des mélanges gazeux
et spécialement au dosage des gaz du sang.***

Par MM. SAINTPIERRE et ESTOR.

En poursuivant nos recherches sur les variations de l'oxygène contenu dans les différents points du torrent circulatoire, nous avons fait usage de la méthode si ingénieuse indiquée par M. C. Bernard, qui consiste, chacun le sait, à déplacer l'oxygène par l'oxyde de carbone.

Les savants qui se sont livrés à des expériences de ce genre savent très-bien qu'après avoir mis le sang en rapport avec l'oxyde de carbone dans une cloche renversée sur le mercure, il devient indispensable de transvaser les gaz, pour en opérer l'analyse. De là des pertes à peu près inévitables, et l'obligation de ne prendre qu'une portion du mélange gazeux, d'en faire l'analyse totale et d'établir par le calcul la proportion des divers éléments.

Dans l'appareil que nous proposons, nous avons eu pour but d'effectuer toutes les opérations avec une seule et même cloche graduée. Nous avons réussi à lire successivement dans le même appareil la quantité préalable d'oxyde de carbone employée, la quantité de sang introduite ; puis, à faire passer dans la cloche elle-même les réactifs nécessaires, sans que ces réactifs soient jamais en contact avec le sang. Notre appareil se compose d'une cloche ayant la forme d'un tube en U renversé ; une branche est destinée à recevoir le sang, l'autre les réactifs. La capacité totale est d'environ 40 centimètres cubes, dont 20 centimètres cubes divisés en 100 parties de chaque côté. Dans le premier modèle,

e zéro est situé dans la partie droite de la cloche, de chaque côté, et la capacité (A), qui est au-dessus, est déterminée une fois pour toutes. Dans le nouveau modèle, le zéro est au sommet de la courbure, et les divisions ne commencent qu'à partir de 10 centimètres cubes. Voici comme nous opérons :

La cloche étant pleine de mercure, nous y faisons passer assez d'oxyde de carbone pour remplir 10 à 11 centimètres cubes de graduation de chaque côté. Cette hauteur est nécessaire pour n'avoir pas à craindre de voir le sang déborder d'une branche dans l'autre. Environ 15 centimètres cubes de sang retirés du vaisseau avec une petite seringue sont introduits dans une des branches. La quantité de sang peut être rigoureusement déterminée par une lecture. Cette entrée du sang occasionne un abaissement de niveau du mercure, évidemment plus fort dans la branche qui contient le sang. En ce moment, l'appareil est maintenu dans les conditions de température indiqués par M. Cl. Bernard, et nous lui imprimons un ballotement modéré pendant sept à huit minutes. Nous avons reconnu, en effet, que l'agitation vive n'est pas nécessaire, qu'elle occasionne souvent la formation d'une mousse épaisse et salit la cloche. Mieux vaut un ballotement léger qui empêche la coagulation et par lequel l'échange des gaz est tout ce qu'il doit être après sept à huit minutes d'agitation et une demi-heure de repos dans l'étuve à 30 degrés.

La lecture de l'appareil doit être faite en amenant le niveau inférieur du mercure de la branche qui ne contient pas de sang à coïncider avec le niveau extérieur de la cuve. Dans ces conditions, la pression est évidemment égale à la pression atmosphérique aussi bien dans une branche que dans l'autre. Nous faisons une lecture de chaque côté, et nous avons le volume gazeux total en additionnant les indications de ces deux lectures, et en y ajoutant, s'il y a lieu, le volume (A) indiqué ci-dessus.

Après avoir noté la température et la pression, nous faisons arriver les réactifs par la branche qui ne contient pas de sang. Nous nous servons dans ce but de petites balles de coke imprégnées de réactifs liquides, ou de réactifs solides attachés à l'extrémité d'un fil de fer. L'absorption terminée, nous retirons nos balles de coke pour opérer de nouveau les lectures.

Nous nous sommes assurés que dans ces conditions l'absorp-

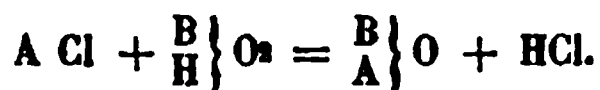
tion des gaz est complète. Plusieurs expériences ne nous ont donné que des différences insignifiantes imputables aux erreurs de lecture. Notre appareil n'est ni volumineux ni fragile; il exige peu de mercure, et permet de transvaser les gaz avec autant de facilité que les cloches ordinaires. Nous le proposons donc dans certains cas aux physiciens, et nous pensons que dans les analyses des gaz du sang il peut rendre des services aux physiologistes.

Sur une nouvelle propriété générale des éthers.

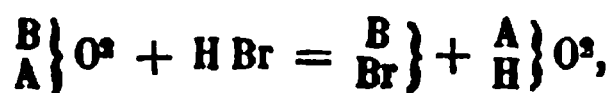
Note de M. H. GAL.

La décomposition qu'éprouvent les éthers par l'action simultanée de la chaleur et des alcalis en fournissant l'alcool et l'acide correspondants est, sans contredit, une des propriétés les plus générales et les plus remarquables de ces composés. Je me suis demandé si un dédoublement analogue ne pourrait avoir lieu sous l'influence d'autres agents; les considérations suivantes m'ont conduit à me servir de l'acide bromhydrique.

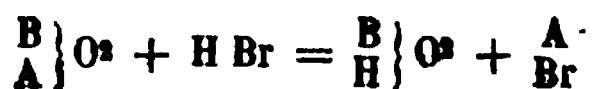
Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'un radical acide sur un alcool, il se forme l'éther correspondant à cet acide, en même temps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. La formule suivante rend compte de cette réaction.



A désigne un radical d'acide, B un radical alcoolique. C'est là le mode de formation des éthers le plus remarquable par sa généralité. Les bromures et les iodures des mêmes radicaux se comportent d'une manière analogue avec les alcools et donnent naissance aux acides bromhydrique ou iodhydrique et à un éther composé. J'ai songé à réaliser la réaction inverse et à voir si, par l'action de l'acide bromhydrique, par exemple, sur un éther, on ne pourrait déterminer son dédoublement d'une manière suffisamment nette. Cette décomposition ne pouvait s'effectuer que d'après la formule



et non pas d'après l'équation



car le bromure d'acide formé réagirait sur l'alcool qui aurait pris naissance. Les expériences que j'ai faites sur les acides anhydres et l'action de l'acide bromhydrique sur l'éther acétique étudiée par M. Krafft me permettaient d'espérer un bon résultat de mes essais.

J'ai préféré l'emploi de l'acide bromhydrique à celui des acides chlorhydrique ou iodhydrique, pour les mêmes motifs qui lui font d'ordinaire accorder la préférence; il est plus stable que l'acide iodhydrique, il l'est moins que l'acide chlorhydrique.

Les éthers soumis à l'expérience appartenaient tous à l'esprit de bois ou à l'alcool ordinaire.

Action de l'acide bromhydrique sur les éthers formés par les acides de la série des acides gras $C^{2m}H^{2m}O^4$. — Si l'on introduit dans des tubes fermés à l'une des extrémités de l'éther méthylformique, et qu'après l'avoir saturé d'acide bromhydrique parfaitement sec, on ferme le tube à la lampe et on le chauffe au bain-marie pendant quelques heures, on remarque, lorsqu'on brise l'extrémité du tube et qu'on en chauffe légèrement le contenu, qu'il se dégage une vapeur combustible d'une odeur éthérée, qu'il n'est pas difficile de condenser et de reconnaître pour du bromure de méthyle. En répétant plusieurs fois cette opération, il reste dans le tube un liquide acide bouillant à 100 degrés et entièrement soluble dans l'eau et dans la potasse; c'est de l'acide formique.

L'acétate, le butyrate, l'œnanthylate de méthyle donnent naissance à des réactions entièrement comparables; il se produit du bromure de méthyle qui se dégage, et il reste dans le tube les acides acétique, butyrique, œnanthylique.

Si au lieu d'employer les éthers de l'esprit de bois on emploie les éthers formés par l'alcool, il se forme du bromure d'éthyle que l'on peut séparer facilement des acides formique, butyrique, œnanthylique.

Action de l'acide bromhydrique sur les éthers formés par les acides de la série des acides aromatiques $C^{2m}H^{2m-8}O^4$. — Je

n'ai soumis à l'action de cet hydracide que les benzoates d'éthyle et de méthyle ; en saturant ces éthers un nombre de fois suffisant par l'acide bromhydrique, on en détermine le dédoublement complet en bromure de méthyle ou d'éthyle, et en acide benzoïque.. Après chaque saturation, on chauffe les tubes contenant les éthers au bain-marie. C'est la marche suivie dans toutes ces expériences. Pour l'éther benzoïque, ce traitement, effectué deux ou trois fois, suffit pour faire prendre le contenu des tubes en une masse de cristaux qui emprisonnent entre eux l'éther bromhydrique formé.

Action de l'acide bromhydrique sur les éthers formés par les acides de la série de l'acide oxalique $C^{2m}H^{2m-2}O^8$. — Les éthers soumis à l'expérience sont les éthers oxalique, succinique et subérique formés par l'alcool et l'esprit de bois. Leur dédoublement en acide et en bromure du radical alcoolique est des plus nets ; circonstance d'autant plus singulière, que les éthers succinique et subérique prennent naissance par l'action de l'acide chlorhydrique sur une dissolution d'acide succinique ou subérique. La même remarque peut s'appliquer aux éthers benzoïques.

Action de l'acide bromhydrique sur les éthers formés par les acides appartenant à la série de l'acide carbonique $C^{2m}H^{2m}O^6$. — L'action de l'acide bromhydrique sur l'éther carbonique présentait un nouvel intérêt, car le composé $C^2H^2O^6$ qui devait se former dans ces conditions n'est pas connu à l'état de liberté. L'acide bromhydrique dédouble l'éther carbonique en bromure d'éthyle, en eau et en acide carbonique. Le composé $C^2H^2O^6$ en prenant naissance se détruit, et fournit de l'eau et de l'acide carbonique.

J'ai encore étudié l'action de l'acide bromhydrique sur l'azotate d'éthyle. J'ai observé la formation de l'éther bromhydrique et d'une grande quantité de vapeurs rutilantes, provenant de la décomposition de l'acide azotique formé.

L'acide bromhydrique, en se dissolvant dans un éther, détermine une élévation très-appreciable de température ; mais en général, pour déterminer la réaction, il faut chauffer pendant quelque temps le mélange à la température de 100 degrés.

Comme on le voit, les éthers sur lesquels j'ai étudié l'action

de l'acide bromhydrique se dédoublent tous et d'une manière parfaitement nette en acide et en éther bromhydrique. Ce sont aussi ceux qui, sous l'action de la potasse, se décomposent d'une manière constante. Il me reste à rechercher maintenant l'action du même hydracide sur les éthers tels que les éthers cyanique et cyanhydrique qui, traités par la potasse, se comportent d'une manière anormale. J'ai commencé des expériences à ce sujet, et je pense pouvoir bientôt avoir l'honneur d'en soumettre les résultats à l'Académie.

Ces expériences ont été exécutées dans le laboratoire de M. Cahours à l'École polytechnique.

Analyse des follicules de séné.

Par M. BATKA.

Je me suis occupé cet été de l'analyse chimique qualitative des feuilles de séné, pour ma monographie du genre *Senna* ; j'y ai constaté la présence de l'acide chrysophanique, qui y a été découvert par M. le docteur Martius ; j'y ai trouvé en outre les matières suivantes, en dehors de l'analyse de MM. Lassaigne et Feneulle, que je me suis proposé de répéter, savoir :

Légumine (au lieu d'albumine).

Gomme et sucre.

Sennacrine (au lieu de cathartine) sans amertume.

Sennarétine.

Alcalis :

Magnésie et soude.

Acides :

Sennatannique.

Oxalique et carbonique.

Silicique.

Phosphorique.

Sulfurique.

Hydrochlorique.

Le principe amer des autres chimistes manque totalement, s'il n'y a pas mélange avec les feuilles de *Cynanchum Arguel*.

Sur la fermentation alcoolique.

Par M. BERTHELOT.

Les résultats sur le dégagement de chaleur qui accompagne les fermentations sont fort intéressants, alors qu'on se borne à envisager le dédoublement immédiat du sucre en alcool et acide carbonique; mais ils le deviendront sans doute bien davantage, le jour où l'on connaîtra toute la série des phénomènes calorifiques qui se passent, soit dans la production du sucre au moyen des éléments, soit dans sa transformation complète en eau et acide carbonique. Pour me borner à cette dernière métamorphose, elle donne lieu à des conséquences bien différentes, suivant la manière dont on envisage le mode de formation, encore inconnu, de la molécule sucrée.

En effet, les corps dont la décomposition est accompagnée par un dégagement de chaleur, doivent être, à mon avis, distingués en deux catégories tout à fait distinctes, savoir : ceux dont la formation, envisagée indépendamment de tout autre phénomène, a été accompagnée par un travail positif (en général, dégagement de chaleur), et ceux dont la formation a été accompagnée par un travail négatif (en général, absorption de chaleur).

Il est facile de concevoir l'existence des premiers composés, ceux dont la formation, aussi bien que la destruction spontanée, est accompagnée par une suite de dégagements de chaleur, c'est-à-dire résulte entièrement de travaux positifs; mais il est difficile d'en citer des exemples incontestables, parce que les déterminations expérimentales relatives aux corps de cette catégorie sont trop peu nombreuses pour permettre de raisonner sans lacune, depuis un système initial constitué par les éléments libres, jusqu'à un système final constitué par ces mêmes éléments, soit libres, soit engagés dans des combinaisons telles que l'eau et l'acide carbonique, dont la chaleur de formation est complètement connue.

Cependant je pense qu'un grand nombre de composés dérivés de l'acide azotique, tels que l'azotate d'ammoniaque, le gaz des marais nitré, le phénol trinitré (acide picrique), etc., appartiennent à cette catégorie. Sans qu'il soit nécessaire d'entrer dans des

hypothèses spéciales, il est permis d'admettre que la chaleur produite au moment de leur décomposition est due principalement à une combustion interne, c'est-à-dire à la réunion de l'oxygène, qui tire son origine de l'acide azotique, avec l'hydrogène ou le carbone, qui tirent leur origine de l'autre substance (gaz des marais, ammoniacque, phénol). La constitution des composés explosifs de cette nature, ne présente en réalité rien d'exceptionnel.

Il en est tout autrement des seconds composés, c'est-à-dire des corps explosifs formés par suite d'une absorption de chaleur, telle que nous sommes obligés de l'admettre dans la formation des composés binaires résolubles en leurs éléments (protoxyde d'azote, acide hypochloreux et autres, chlorure d'azote, etc.), comme aussi dans la formation des composés résolubles en leurs générateurs, ou en des corps équivalant à ces générateurs au point de vue calorifique (eau oxygénée, acide formique, etc.). Dans la plupart des cas, la formation des corps de cette espèce n'a lieu qu'à la condition de produire en même temps un composé complémentaire (eau, chlorure alcalin, acide chlorhydrique, sulfate de baryte, etc.), susceptible de fournir, au moment où il prend naissance, le travail, c'est-à-dire la chaleur nécessaire à la constitution du composé explosif. J'ai insisté ailleurs sur cette circonstance fondamentale, qui joue un si grand rôle en Chimie organique. La dissociation des corps explosifs de cette catégorie ne résulte pas d'une combustion interne : c'est une décomposition d'une nature bien différente.

Or il s'agit de savoir si les sucres appartiennent à la première catégorie (corps formés avec travail positif), ou bien à la seconde (corps formés avec travail négatif).

La solution de cette question dépend de la manière dont les sucres peuvent être formés au moyen de leurs éléments, cette formation étant envisagée en elle-même et indépendamment des autres réactions qui peuvent l'accompagner. C'est ce qu'il est facile de montrer en groupant les éléments de diverses manières. Je citerai seulement les suivantes, en partant de la formule de la glucose, $C^6H^{12}O^6$, et du poids de 180 grammes qui lui correspond, pour plus de simplicité.

| | Groupement des éléments. | Chaleur de combustion correspondante (1), |
|---|-------------------------------|---|
| Carbone et eau. | $C^{12} + H^{12}O^{12}$ | 576 |
| Acide carbonique et gaz des marais. | $3C^2O^4 + 3C^2H^4$ | 630 |
| Acide carbonique et alcool. | $2C^2O^4 + 2C^4H^6O^2$ | 652 |
| Oxyde de carbone et hydrogène. | $6C^2O^2 + 6H^2$ | 804 |
| Acide formique et hydrogène. | $6C^2H^2O^4 + 6H^2 - 6H^2O^2$ | 980 |

D'autre part, je calcule que la chaleur de combustion du sucre doit être voisine de 726 calories, d'après les nombres donnés par M. Dubrunfaut pour la chaleur dégagée dans la fermentation alcoolique, et ceux donnés par MM. Favre et Silbermann pour la combustion de l'alcool.

Il s'agit maintenant de savoir si le sucre résulte de l'association du carbone avec les éléments de l'eau ou de l'association des éléments de l'alcool avec ceux de l'acide carbonique, auxquels cas la fermentation alcoolique serait comparable à la destruction de l'eau oxygénée et de l'acide formique. Mais le sucre peut également dériver de l'association de l'hydrogène avec les éléments de l'oxyde de carbone ou de l'acide formique; et cette dernière opinion me paraît la plus vraisemblable, parce que je pense que l'effet de la lumière dans la respiration végétale, première origine de la formation des sucres, est de décomposer à la fois l'acide carbonique et l'eau. S'il en était ainsi, la fermentation alcoolique consisterait essentiellement dans une combustion véritable, donnant naissance à de l'acide carbonique en vertu d'une réaction interne comparable à la combustion du carbone libre par l'oxygène libre. La quantité de chaleur dégagée, au moment de la formation de l'acide carbonique aux dépens du carbone et de l'oxygène combinés dans le sucre, est égale aux deux cinquièmes environ de la chaleur que produirait la formation de la même quantité d'acide carbonique aux dépens de l'oxygène libre et du carbone libre, résultat qu'il est utile de mettre en évidence pour la théorie de la chaleur animale.

Quoi qu'il en soit, le chiffre 726 mesure (en sens inverse) le travail dépensé par la lumière solaire pour transformer l'eau et

(1) On prend ici comme unité la quantité de chaleur capable d'élever de zéro à 1 degré la température de 1 kilogramme d'eau.

communs à la plupart des matières colorantes. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, à laquelle il communique une teinte vineuse qui devient pelure d'oignon au contact des acides, et bleu violet au contact des alcalis. Il est très-peu soluble dans l'alcool qu'il colore en jaune. L'acide sulfurique concentré le dissout en prenant une coloration bleu-violacée très-riche, qui devient rouge clair par l'addition d'une grande quantité d'eau.

La solution alcoolique, étendue d'eau, constitue un réactif extrêmement sensible pour reconnaître les moindres traces des substances alcalines. En y ajoutant une très-petite quantité de potasse, on obtient une liqueur bleue qui, au contact des acides, de l'hydrogène sulfuré et des autres composés, se comporte de la même façon que la teinture de tournesol ordinaire.

Le tournesol sec, chauffé dans un tube, donne un dépôt abondant de charbon en dégageant de l'ammoniaque.

On sait que la préparation de la teinture de tournesol ordinaire exige un certain temps, qu'elle ne peut se conserver longtemps sans altération, et qu'il est nécessaire, pour la rendre suffisamment sensible, de saturer l'excès d'alcali qu'elle renferme. Le produit de M. de Luynes est inaltérable à l'état sec; la solution peut se préparer à froid avec une grande rapidité, et peut être employée immédiatement dans tous les essais au moyen des liqueurs titrées.

Sur une nouvelle substance alcaline découverte dans la racine d'aconit Napel; par MM. T. et H. SMITH.

Pour isoler cette substance, on prépare un extrait acide avec le suc de la racine d'aconit, on épuise cet extrait par l'alcool, puis on mêle la liqueur avec un lait de chaux (750 grammes pour 25 kil. de racine fraîche); on ajoute après filtration de l'acide sulfurique jusqu'à cessation de précipité. La liqueur filtrée est soumise à la distillation pour retirer l'alcool. On sépare de la solution aqueuse qui reste une grande quantité de matière grasse verte, et on filtre.

Le liquide, ainsi obtenu, est fortement acide; on le sature peu à peu avec une solution de carbonate de soude, mais en le

laissant légèrement acide. Après un ou deux jours, les parois du vase sont couvertes de cristaux ; c'est le nouveau corps auquel les auteurs proposent de donner le nom d'*aconelline*. L'aconitine n'est pas précipitée tant que la liqueur reste acide.

30 centigrammes d'*aconelline*, administrés à un chat, n'ont pas paru l'incommoder. L'aconitine est un alcaloïde puissant, tandis que l'*aconelline* se combine aux acides en laissant les liqueurs alcalines, même quand elle est en excès.

L'*aconelline* est très-peu soluble dans l'eau et dans l'éther ; elle est beaucoup plus soluble dans l'éther acétique, et elle est excessivement soluble dans le chloroforme. Elle présente toutes les réactions de la narcotine, et se colore comme elle en rouge, quand on la met en contact avec de l'acide sulfurique contenant une petite quantité d'acide nitrique.

En calculant l'équivalent de l'*aconelline*, MM. Smith ont trouvé 426,68, qui est aussi rapproché que possible de 427, équivalent de la narcotine. Ces savants se proposent de poursuivre leurs expériences, afin de savoir si l'identité des deux corps est absolue. Ils pensent aussi que les aconitines du commerce renferment de l'*aconelline*.

Sur la préparation de l'hypochlorite de soude.

Lorsqu'on emploie à la préparation de l'hypochlorite de soude une solution de bicarbonate de soude au lieu de carbonate de soude, on obtient un précipité de carbonate de chaux en poudre cristalline qui se dépose avec une extrême facilité, tandis que lorsqu'on emploie une solution de carbonate de soude ordinaire, on sait qu'on trouve une sorte de magma qu'il est difficile de séparer du liquide par décantation. L'expérience démontre aussi qu'un petit excès de bicarbonate de soude, dans la liqueur, est extrêmement avantageux sous plusieurs rapports. L'hypochlorite de soude, ainsi préparé, blanchit en une minute à peine les gravures et les imprimés de toute espèce, sans endommager le moins du monde le papier, surtout si l'on a le soin d'immerger ensuite pendant quelques instants les objets blanchis dans de l'eau où l'on a dissous une petite quantité de sulfate acide de soude. (*Société d'encouragement.*)

T. G.

communs à la plupart des matières colorantes. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, à laquelle il communique une teinte vineuse qui devient pelure d'oignon au contact des acides, et bleu violet au contact des alcalis. Il est très-peu soluble dans l'alcool qu'il colore en jaune. L'acide sulfurique concentré le dissout en prenant une coloration bleu-violacée très-riche, qui devient rouge clair par l'addition d'une grande quantité d'eau.

La solution alcoolique, étendue d'eau, constitue un réactif extrêmement sensible pour reconnaître les moindres traces des substances alcalines. En y ajoutant une très-petite quantité de potasse, on obtient une liqueur bleue qui, au contact des acides, de l'hydrogène sulfuré et des autres composés, se comporte de la même façon que la teinture de tournesol ordinaire.

Le tournesol sec, chauffé dans un tube, donne un dépôt abondant de charbon en dégageant de l'ammoniaque.

On sait que la préparation de la teinture de tournesol ordinaire exige un certain temps, qu'elle ne peut se conserver longtemps sans altération, et qu'il est nécessaire, pour la rendre suffisamment sensible, de saturer l'excès d'alcali qu'elle renferme. Le produit de M. de Luynes est inaltérable à l'état sec; la solution peut se préparer à froid avec une grande rapidité, et peut être employée immédiatement dans tous les essais au moyen des liqueurs titrées.

Sur une nouvelle substance alcaline découverte dans la racine d'aconit Napel; par MM. T. et H. SMITH.

Pour isoler cette substance, on prépare un extrait acide avec le suc de la racine d'aconit, on épuise cet extrait par l'alcool, puis on mêle la liqueur avec un lait de chaux (750 grammes pour 25 kil. de racine fraîche); on ajoute après filtration de l'acide sulfurique jusqu'à cessation de précipité. La liqueur filtrée est soumise à la distillation pour retirer l'alcool. On sépare de la solution aqueuse qui reste une grande quantité de matière grasse verte, et on filtre.

Le liquide, ainsi obtenu, est fortement acide; on le sature peu à peu avec une solution de carbonate de soude, mais en le

laissant légèrement acide. Après un ou deux jours, les parois du vase sont couvertes de cristaux ; c'est le nouveau corps auquel les auteurs proposent de donner le nom d'*aconelline*. L'aconitine n'est pas précipitée tant que la liqueur reste acide.

30 centigrammes d'*aconelline*, administrés à un chat, n'ont pas paru l'incommoder. L'aconitine est un alcaloïde puissant, tandis que l'*aconelline* se combine aux acides en laissant les liqueurs alcalines, même quand elle est en excès.

L'*aconelline* est très-peu soluble dans l'eau et dans l'éther ; elle est beaucoup plus soluble dans l'éther acétique, et elle est excessivement soluble dans le chloroforme. Elle présente toutes les réactions de la narcotine, et se colore comme elle en rouge, quand on la met en contact avec de l'acide sulfurique contenant une petite quantité d'acide nitrique.

En calculant l'équivalent de l'*aconelline*, MM. Smith ont trouvé 426,68, qui est aussi rapproché que possible de 427, équivalent de la narcotine. Ces savants se proposent de poursuivre leurs expériences, afin de savoir si l'identité des deux corps est absolue. Ils pensent aussi que les aconitines du commerce renferment de l'*aconelline*.

Sur la préparation de l'hypochlorite de soude.

Lorsqu'on emploie à la préparation de l'hypochlorite de soude une solution de bicarbonate de soude au lieu de carbonate de soude, on obtient un précipité de carbonate de chaux en poudre cristalline qui se dépose avec une extrême facilité, tandis que lorsqu'on emploie une solution de carbonate de soude ordinaire, on sait qu'on trouve une sorte de magma qu'il est difficile de séparer du liquide par décantation. L'expérience démontre aussi qu'un petit excès de bicarbonate de soude, dans la liqueur, est extrêmement avantageux sous plusieurs rapports. L'hypochlorite de soude, ainsi préparé, blanchit en une minute à peine les gravures et les imprimés de toute espèce, sans endommager le moins du monde le papier, surtout si l'on a le soin d'immerger ensuite pendant quelques instants les objets blanchis dans de l'eau où l'on a dissous une petite quantité de sulfate acide de soude. (*Société d'encouragement.*)

T. G.

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL

*De la séance de la Société de pharmacie de Paris,
du 4 janvier 1865.*

Présidence de M. ROBINET.

Le procès-verbal de la séance précédente est lu et adopté.

M. Robinet donne lecture d'une lettre de M. Boudet, datée de Cannes, dans laquelle l'honorable président pour l'année 1864, rappelle à la Société les travaux importants qu'elle a accomplis durant l'année qui vient de s'écouler, et la félicite de l'attitude digne et élevée qu'elle a su prendre dans le débat des intérêts professionnels.

M. Robinet, président pour l'année 1865, dans une allocution vivement applaudie, remercie la Société de l'avoir, pour la seconde fois, appelé à l'honneur de la présider.

M. Tassard, vice-président pour l'année 1865, et M. Roussin, secrétaire annuel, prennent place au bureau de la Société.

M. le secrétaire général donne lecture de la correspondance manuscrite qui comprend une lettre de M. Stan. Martin, relative aux graines du savonnier dont il présente un échantillon, ainsi qu'à la culture du cacaoyer dans le Nicaragua, par M. Ménier.

La correspondance imprimée comprend :

Deux brochures de M. Pollaci, correspondant de la Société à Florence, lesquelles sont renvoyées à l'examen de M. Robinet, le Bulletin de la Société de pharmacie de Bruxelles, le Journal de pharmacie d'Anvers, le Journal de pharmacie de Lisbonne, deux numéros du *Pharmaceutical journal*, le Journal de chimie médicale, le Journal de pharmacie et de chimie, trois numéros de *El restaurador pharmaceutico*, le compte rendu de la Société d'émulation et de prévoyance des pharmaciens de l'Est, une brochure de M. Husson, pharmacien, sur l'origine de l'espèce humaine, le compte rendu de la huitième session des Sociétés pharmaceutiques de France.

M. Larroque fait à la Société la communication suivante :
« dans la nuit du samedi au dimanche 18 décembre 1864,
« il tomba beaucoup de neige dans le canton de Balleroy
« (Calvados). Le dégel commença le mardi, et vers quatre
« heures du soir, comme il ne restait presque plus de neige,
« il parut tout à coup des vapeurs rougeâtres, semblables aux
« vapeurs nitreuses, qui bientôt se changèrent en vapeurs
« blanches, et, après un parcours d'environ 100 mètres, se
« perdirent dans la forêt ou dans la rivière. Ces vapeurs
« avaient pris naissance dans une prairie où toute l'année des
« animaux prennent leur nourriture. »

M. Mayet présente, au nom de M. Victor Garnier, la formule d'un sirop de quinquina ferrugineux (commissaires : MM. Mayet et Lefort).

On procède ensuite à l'élection d'un membre résidant : M. Delpech, pharmacien à Paris, ayant réuni l'unanimité des suffrages, est proclamé par M. le président, membre de la Société.

M. le président entretient la Société de pharmacie du résultat que lui ont fourni diverses déterminations hydrotimétriques de l'eau de Seine, et de la curieuse conséquence qui en résulte. L'eau de la Marne, presque toujours trouble, marque constamment de 24° à 25° à l'hydrotimètre, et suit toujours la rive droite de la Seine. L'eau de la Seine, beaucoup plus limpide, marque 20° à l'hydrotimètre, et se trouve rejetée vers la rive gauche par le courant précédent. Si l'on prend le degré hydrotimétrique de l'eau puisée sur la rive droite, on trouve toujours de 23° à 25° ; si l'on opère, au contraire, sur de l'eau puisée sur la rive gauche, on trouve 20°. La séparation des deux courants persiste pendant un assez long parcours ; les indications hydrotimétriques, tout aussi bien que la couleur des deux eaux, permettent de le vérifier. A Chaillot même, on constate encore deux degrés de différence entre la rive droite, et la rive gauche. Or, à Paris, les principales stations de puisement de l'eau étant situées sur la rive droite du fleuve, et le degré à l'hydrotimètre étant en moyenne de 24°, on est autorisé à dire que l'on ne boit pas d'eau de Seine à Paris, mais en réalité de l'eau de Marne.

Cette communication donne lieu à quelques observations de la part de MM. Vuaflart et Lefort.

La parole est donnée ensuite à M. Vuaflart, au nom de la commission chargée de vérifier les comptes du trésorier. Le rapporteur conclut à ce que la Société approuve la gestion du trésorier, et lui adresse des remerciements.

M. Vuaflart, à la suite de ce rapport, propose à la Société de verser cette année une somme de 100 francs au bureau de bienfaisance du 5^e arrondissement. Cette proposition est mise aux voix et adoptée.

Après ces diverses communications, la Société se forme en comité secret pour entendre un rapport de M. Lefort sur les titres des candidats aux places de correspondants nationaux de la Société.

La séance est levée à quatre heures.

CHRONIQUE.

Une méprise déplorable a coûté la vie à une malheureuse mère de famille, à la femme Hélié, de Carisey, près Tonnerre. Se sentant depuis quelque temps indisposée, elle avait manifesté l'intention de prendre de l'eau de Sedlitz. On lui dit qu'elle trouverait chez la femme Roy, épicière, du sel de Sedlitz, et une voisine lui indiqua la quantité de 50 grammes comme celle qui lui avait été ordonnée à elle-même. Au lieu de sel de Sedlitz, la femme Hélié prit du sel de nitre; l'erreur parait être venue de la femme Roy, qui se serait trompée en remettant du sel de nitre au lieu de sel de Sedlitz. Traduite devant le tribunal correctionnel de Tonnerre, la femme Roy soutient qu'on lui a demandé du sel de nitre, qu'elle s'est même étonnée de cette quantité de 50 grammes.

Mais en admettant même cette version, la femme Roy n'en a pas moins contrevenu, dit le ministère public, aux règlements qui n'autorisent jamais les épiciers à vendre des drogues à dose médicinale.

Le tribunal, reconnaissant que l'erreur qui a causé la mort

de la femme Hélie, provenait de la faute de la femme Roy, a condamné celle-ci pour homicide par imprudence à huit jours de prison et 50 francs d'amende.

Souscription pour la statue de VAUQUELIN.

Sur l'avis que leur a transmis M. Boullay qu'on s'occupait d'élever une statue, un monument durable pour consacrer la gloire de notre savant Vauquelin, ses neveux, MM. Jacques et Armand Vauquelin, en réponse au président du comité de rédaction du *Journal de pharmacie et de chimie*, lui ont adressé la lettre suivante que nous nous empressons de publier :

*A Monsieur Boullay, vice-président du comité d'exécution
de la statue.*

« Monsieur,

« Ainsi que vous l'avez attendu de nous à juste titre, seuls et derniers héritiers du chimiste Vauquelin, nous considérons comme un honneur et un devoir de nous associer, par le rôle modeste de souscripteurs (le seul qui nous convienne), à l'œuvre que vous préparez pour perpétuer le souvenir de la gloire de notre oncle.

« Nous devons, en effet, être des premiers à désirer la réalisation de votre pensée, et à l'aider. Veuillez donc considérer cette lettre comme un engagement réel à une souscription de 2,000 francs.

« A côté du génie du savant, vous mettez les qualités de l'homme. Permettez-nous de nous placer à ce seul point de vue pour vous prier d'accepter et de transmettre à MM. les membres du comité d'exécution nos félicitations les plus vives sur la pensée glorieuse pour vous de cette œuvre qui met dans un relief éclatant, en même temps que la reconnaissance de votre esprit, la générosité de votre cœur.

« Recevez, etc.,

Signé,

Jacques VAUQUELIN,
Maire de Beuzeville (Eure).

Armand VAUQUELIN,
Maire de Saint-Maclou (Eure).

*Décret impérial relatif au stage des élèves en pharmacie
qui se destinent au service de santé militaire.*

ART. 1^{er}. L'École impériale du service de santé militaire (de Strasbourg) admet des élèves en pharmacie qui ne remplissent pas préalablement la condition de trois années de stage dans une pharmacie civile.

Ces élèves sont appelés, à la fin de la troisième année d'études, à subir les examens probatoires pour le titre de pharmacien de première classe. Ils reçoivent un certificat provisoire constatant qu'ils ont satisfait à ces examens, mais le diplôme de pharmacien de première classe ne leur est délivré qu'alors qu'ils justifient de trois années de stage, exigées par la loi.

L'année passée en qualité d'élève stagiaire à l'École impériale d'application du Val-de-Grâce, et chacune des années de service en qualité d'aide-major de deuxième classe dans les hôpitaux militaires, sont comptées à ces élèves pour autant d'années de stage.

ART. 2. Les dispositions du décret du 27 avril 1864, qui sont contraires au présent décret, sont et demeurent abrogées.

Il résulte de ce décret : 1^o que les jeunes gens pourvus du diplôme de bachelier ès sciences et ayant eu moins de 21 ans au 1^{er} janvier de l'année courante pourront être admis à l'école de Strasbourg, en qualité de pharmaciens-élèves; 2^o que les trois années de stage dans une pharmacie civile exigées par la loi sont remplacées par trois années de service dans les hôpitaux militaires.

Des bourses et des trousseaux sont accordés aux élèves qui ont fait constater l'insuffisance des ressources de leur famille pour leur entretien à l'Ecole.

Les frais d'inscriptions, d'examens, etc., sont payés par le ministre de la guerre.

La durée du stage au Val-de-Grâce est d'un an. Les élèves stagiaires reçoivent, pendant leur séjour à l'Ecole, 2,160 francs par an et une indemnité de première mise d'habillement fixée à 500 francs.

REVUE MÉDICALE.

Société de chirurgie. — Discussion sur les conditions de salubrité des hôpitaux.

Sur une motion de M. V. Trélat et à l'occasion du projet de reconstruction de l'Hôtel-Dieu, la Société de chirurgie s'est livrée à une discussion approfondie sur les principes d'après lesquels un hôpital doit être établi pour être parfaitement salubre. L'auteur de la motion, et MM. Léon Lefort, Giralès, Verneuil, Boinet, Legouest, Voillemier, Broca, Gosselin, Larrey, Guérin et Blot ont été entendus dans une série de séances fort intéressantes. Ces débats n'ont pas duré moins de deux mois et se sont terminés par l'adoption des conclusions suivantes, présentées à l'approbation de la Société par MM. Trélat, Legouest, Giralès, Lefort et Verneuil :

« La Société de chirurgie de Paris, voulant contribuer, dans la mesure de ses efforts, à soustraire la pratique de l'art à la funeste influence des complications nosocomiales et à dégager pour l'avenir la responsabilité de la science, a jugé opportun, à propos de la reconstruction de l'Hôtel-Dieu, de rappeler ou d'établir les principes suivants :

« 1° Un hôpital doit être situé dans un lieu découvert, sur un sol et sur un terrain décliné. Ce terrain doit être vaste. Un espace superficiel de 50 mètres carrés par malade représente un minimum qui devra, autant que possible, être dépassé, et qui, d'ailleurs, doit croître progressivement avec le nombre des malades.

« 2° L'atmosphère d'un hôpital sera d'autant plus pure qu'il sera plus éloigné des agglomérations populeuses. On ne devrait conserver au centre des villes que des hôpitaux d'urgence, nécessairement restreints, et des hôpitaux d'enseignement. Cette mesure de salubrité serait en même temps une mesure d'économie et permettrait aux grandes villes comme Paris d'installer des hôpitaux sur de vastes terrains peu coûteux.

3° De bonnes dispositions hygiéniques sont faciles à obtenir

dans des hôpitaux de 200 à 250 malades. Elles deviennent à peu près impossibles à réaliser dans les grandes villes, si l'on dépasse le double de ce chiffre. Dans ces limites de nombre, les dépenses de toute nature ne sont pas plus élevées que pour des hôpitaux plus populeux.

4° Les éléments de l'atmosphère se mélangeant surtout dans le sens horizontal, il faut combattre par l'espacement les effets de contact et de proximité qui constituent l'encombrement, et qui se produisent de malade à malade, de salle à salle, de bâtiment à bâtiment.

5° Ce n'est pas seulement en augmentant l'espace cubique alloué à chaque malade, mais encore et surtout en augmentant l'espace superficiel, aujourd'hui insuffisant dans nos hôpitaux civils, qu'on luttera efficacement contre les influences contagieuses. Pour des motifs de même ordre, il est indiqué de ne pas multiplier les étages, chacun de ceux-ci engendrant une couche atmosphérique plus ou moins viciée. Au point de vue rigoureux de l'hygiène, on ne devrait jamais superposer plus de deux rangées de malades.

6° Ce serait une illusion de croire qu'un large cube d'air à l'intérieur des salles remplace le manque d'espace et d'aération extérieure; de croire qu'une abondante ventilation artificielle supplée à l'une ou à l'autre des conditions précédentes.

Rien ne supplée à l'insuffisance ou au défaut de l'aération naturelle.

7° Les bâtiments, complètement isolés, ayant tous la même orientation, exposés sans aucun obstacle aux rayons du soleil, à l'action de la pluie et des vents, seront disposés sur une seule ligne ou en lignes parallèles, à larges intervalles de 80 à 100 mètres, de manière à obtenir une séparation efficace, et une libre et facile aération extérieure.

8° De petites salles de quinze à vingt lits sont faciles à surveiller au point de vue des soins; les chances de contagion directe moindres aussi, l'enlèvement de toutes les impuretés plus rapide. Elles doivent être préférées pour les services ordinaires, sans préjudice de dispositions spéciales à adopter pour certaines catégories de malades qui réclament un plus large espacement et l'isolement dans des chambres séparées.

« 9° Le mobilier des salles ne doit apporter aucun obstacle à la circulation de l'air. Il est nécessaire que des chefs de service aient le droit de faire supprimer les rideaux des lits lorsqu'ils le jugent convenable.

« 10° Les salles seront séparées par les paliers et les pièces de service. Il serait avantageux que l'une d'elles pût recevoir, pendant le jour et pour les repas, tous les malades qui se lèvent; ce qui serait une évacuation incomplète, mais quotidienne de la salle.

« 11° L'évacuation périodique et régulière des salles et leur repos pendant un temps de plusieurs mois donnent, dans les hôpitaux militaires français et les hôpitaux étrangers, des résultats qui indiquent l'adoption générale de cette mesure, particulièrement impérieuse en temps d'épidémie.

« 12° Tout sera disposé pour que les matières odorantes et infectantes, déjections, objets de pansements, eaux de lavage, etc., puissent être rapidement détruites ou enlevées, qu'elles ne séjournent jamais à l'intérieur ou à proximité des pièces occupées par les malades, et ne donnent lieu à aucune émanation appréciable.

« 13° L'institution près l'administration centrale des hôpitaux d'un comité consultatif d'hygiène et de salubrité permanent, et ayant des séances périodiques, comité composé de médecins, de chirurgiens, d'administrateurs, d'ingénieurs et d'architectes, et pouvant éventuellement appeler dans son sein, avec voix délibérative, tous les chefs de service ne faisant pas partie du comité; l'institution d'assemblées périodiques des médecins, chirurgiens et administrateurs de chaque hôpital, fourniraient à l'administration des lumières et un contrôle qui lui permettraient de marcher plus sûrement dans la voie du progrès qu'elle poursuit.

Eclairée par une longue discussion à laquelle ont pris part un grand nombre de ses membres; la Société de chirurgie regretterait que, dans son projet d'Hôtel-Dieu, l'administration méconnût ou négligeât quelques-uns de ces principes. Elle pense que ni les besoins de la population, ni ceux de l'enseignement, ne réclament aujourd'hui un hôpital de 600 lits dans la Cité; qu'un tel hôpital serait dans de mauvaises conditions, sous le

rapport de l'emplacement, de l'espace, du nombre des lits, de la disposition des bâtiments, de l'aération de l'édifice.

Elle souhaite que ses observations soient entendues et qu'elles contribuent à faire adopter un projet conforme aux exigences fondamentales de l'hygiène hospitalière.

Société médicale des hôpitaux. Questions relatives à l'isolement des malades atteints d'affections contagieuses ou infectieuses, spécialement des malades affectés de variole.

Une circulaire adressée à chacun des médecins et chirurgiens des hôpitaux par M. le directeur de l'assistance publique, les invitait à faire connaître, sur ce sujet, les résultats de leur expérience et à formuler leur opinion sur les avantages du système actuellement en vigueur et sur le maintien du statu quo; ou, en cas de négative, sur les inconvénients de ce système et sur le meilleur mode de séparation des maladies contagieuses. La société a décidé qu'au lieu de réponses individuelles pouvant laisser le doute et l'incertitude dans l'esprit de l'administration, une réponse collective serait adressée à M. le Directeur de l'assistance publique.

Cette question a été l'objet d'une étude approfondie au sein d'une commission, d'un rapport très-substantiel de M. Vidal, d'une discussion sérieuse au sein de la société. Pour plus de précision on ne s'est occupé que des mesures à prendre à l'égard des malades affectés de variole et les conclusions suivantes proposées par la commission ont été adoptées à la presque unanimité dans les séances des 28 septembre et 12 octobre 1864 :

« 1° Il est urgent d'isoler les malades atteints d'affection varioleuse (variole et varioloïde).

« 2° Les bons résultats de l'isolement par les méthodes mises en usage dans les asiles de convalescence de Vincennes et du Vésinet, dans les hôpitaux de l'armée et de la marine et dans les établissements hospitaliers d'Allemagne, de Danemark, de Russie, de Suisse, etc., démontrent la possibilité d'éviter les dangers dont la crainte a fait ajourner jusqu'ici une mesure salubre.

« 3° La création d'un hôpital spécial n'est pas nécessaire et pourrait avoir des inconvénients.

« 4° La construction, dans chaque hôpital, d'un pavillon isolé, avec service particulier et indépendant, composé de chambres de deux à quatre lits pour la variole, et de quatre à six lits pour la varioloïde, avec une ventilation de 120 à 150 mètres cubes par heure et par malade, permettraient de séparer, aussi complètement que possible, les varioleux et de les traiter dans des conditions favorables à leur guérison.

« 5° Dans les hôpitaux dont les dispositions actuelles ne permettraient pas la construction d'un pavillon isolé, il est nécessaire et il serait possible de séparer les varioleux des autres malades, en les réunissant dans des chambres de deux à quatre lits pour la variole, de quatre à six lits pour la varioloïde, chambres groupées dans un quartier indépendant des autres services.

« 6° Il serait avantageux, dans le pavillon ou le quartier des varioleux, de réserver des chambres d'alternance. »

VIGLA.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'acide abiétique, par M. MAHLY (1). — Suivant l'auteur, la *colophane* n'est autre chose que de l'acide abiétique anhydre. L'acide *sylvique* est de l'acide abiétique impur. La colophane s'hydrate et devient cristallisable, tout comme l'acide *pinique* lorsqu'après l'avoir fait dissoudre dans de l'alcool aqueux, on laisse reposer pendant quelque temps; avec l'alcool absolu on n'obtient rien de cristallin.

L'eau d'hydratation qu'elle a ainsi acquise, ne s'en va plus sous l'influence de la chaleur.

L'auteur a observé aussi ce phénomène d'hydratation sur des pins qui avaient laissé suinter de la résine; les gouttes durcissent peu à peu mais restèrent limpides tant que dura le beau

(1) *Ann. chem. pharm.*, t. CXXXII, p. 249.

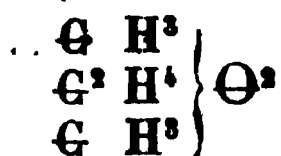
temps; survint la pluie : aussitôt toutes les perles devinrent opaques et friables, par suite d'hydratation et de cristallisation.

La résine qui découle des abiétinées contient environ 90 pour 100 d'acide abiétique anhydre, on n'y trouve ni acide pinique ni acide sylvique qui, comme nous l'avons vu, n'existent pas; peut-être même pas d'acide pimarique dont M. Mahly ne parle également qu'avec réserve.

La colophane offre tous les caractères de l'anhydride abiétique. Elle se ramollit entre 90° et 100° et fond à 165°. Au contraire, l'acide abiétique hydraté, supporte 100° C. sans le moindre changement.

Sur les principes qui accompagnent l'esprit de bois brut; par M. DANCER (1). — Ces principes sont l'acétate de méthyle, l'acétone et le biméthylacétal. L'auteur est convaincu que les substances décrites sous le nom de *lignone* et de *xylite* ne sont autre chose qu'un mélange de ces différentes matières.

Quant au biméthylacétal, il est identique à celui que M. Wurtz a obtenu en oxydant un mélange formé d'alcool méthylique et qu'il a représenté par la formule



et que dans la notation ordinaire, on formule par



Sur la catéchine, par MM. KRAUT et VAN DELDEN (2). — Les auteurs confirment d'abord la composition que M. Neubauer a déduite de ses analyses de la catéchine; ils admettent aussi avec lui ce fait que la catéchine n'est pas un glucoside. Séchée à 100° dans un courant de gaz hydrogène, elle a pour formule $\text{C}^{24} \text{ H}^{12} \text{ O}^{10}$.

(1) *Ann. chem. pharm.*, CXXXII, p. 241.

(2) *Ann. chem. pharm.*, t. LII, p. 282.

Une dissolution bouillante de catéchine dans l'alcool, traversée par un courant d'hydrogène saturé de gaz chlorhydrique se prend, au bout de deux heures environ, en une bouillie de cristaux constituant la *catéchurétine* laquelle séchée à l'air, offre la composition $2C^{24}H^{10}O^8 + 7HO$. A 100° , dans un courant d'hydrogène, elle perd 14.51 p. 100 d'eau; le calcul en veut 12.6.

Avec l'eau de brome, la catéchine donne de la catéchurétine bromée $C^{24}Br^4H^6O^8$. D'après ce qui précède, la catéchurétine serait un isomère de l'acide piperique.

Dans un récent travail, MM. Schutzenberger et Rack sont arrivés à des résultats à peu près semblables; en même temps ils font connaître des dérivés nouveaux tels que la catéchine benzoïque (*Bullet. de la société industr. de Mulhouse*, 1884, p. 310).

Sur une réaction de la tyrosine; par M. L. MEYER (1).— On sait par M. Reinhold Hofmann, que la tyrosine donne avec l'azotate neutre de mercure AzO^5HgO un précipité rouge, floconneux, qui se dépose promptement dans un liquide incolore; cette réaction est d'une sensibilité extraordinaire quand on opère bien, mais elle ne réussit pas toujours, en sorte qu'elle a été abandonnée par beaucoup de chimistes.

M. Meyer ayant reconnu le côté vicieux du procédé, a trouvé moyen de lui donner la constance qui lui manquait; tout le secret consiste dans l'intervention de l'acide azoteux ou d'un azotite; voici comment il faut opérer pour réussir à coup sûr, même lorsqu'il n'y a que des traces de tyrosine en présence.

On se procure d'abord une dissolution d'azotate neutre, au moyen de l'acide azotique pur et d'un excès d'oxyde de mercure, puis on opère à chaud la dissolution de la matière censée contenir de la tyrosine; on fait bouillir, et on ajoute du réactif tant qu'il se forme un précipité; un excès d'azotate ne gêne pas. Jusque-là le précipité est jaunâtre; si maintenant on ajoute goutte à goutte de l'acide azotique fumant, étendu de beaucoup d'eau (2), et qu'on fasse bouillir dans l'intervalle de chaque

(1) *Ann. chem. pharm.*, t. CXXXII, p. 156.

(2) Toutes ces précautions sont recommandées par ce fait que le préci-

addition, le précipité bleuâtre devient rouge, à moins que le liquide soit par trop étendu; dans lequel cas, de blanc laiteux il devient rose, et ne dépose des flocons rouges qu'au bout de quelque temps.

Le précipité, même lavé, contient une proportion appréciable de mercure.

Sur l'extrait de viande; par M. LIEBIG (1). — M. Liebig a publié il y a dix-huit ans (*Annuaire de chimie*, 1848, p. 402), un important travail sur la chair musculaire et les principes nutritifs qu'elle peut céder à l'eau; il a préparé à cette occasion un extrait de viande dont il a constaté les propriétés nutritives. Depuis lors cet extrait de viande (*extractum carnis*) a été adopté par la pharmacopée de Bavière, ce qui a conduit les médecins à le prescrire dans certains cas d'affaiblissement, de gastralgie, de digestion difficile, etc.; il a été si bien accueilli par le public allemand qu'aujourd'hui il est consommé avec plaisir, non-seulement par les malades, mais même par les personnes en bonne santé.

En rappelant à cette occasion ce que déjà Parmentier et Proust avaient dit des qualités nutritives de l'extrait de viande, M. Liebig ajoute qu'il suffit de 500 grammes de cette substance pour préparer, avec du pain, des pommes de terre et du sel, un pot au feu excellent pouvant suffire à cent vingt-huit hommes. Le passager qui, à bord, n'a d'autre ressource que la viande fumée ou ayant perdu, par la salaison, ses éléments les plus nutritifs, remplacera ceux-ci avantageusement au moyen de l'extrait de viande. Le voyageur y trouvera les mêmes ressources, et les ménages allemands ne demanderaient pas mieux que de faire entrer cet aliment dans leur ordinaire s'il pouvait être obtenu à un prix suffisamment rémunérateur.

Pendant quinze ans, M. Liebig a fait tous ses efforts pour appeler l'attention sur la possibilité de préparer à bas prix, cette

plité rouge est extrêmement soluble dans l'acide azotique; la dissolution prend alors une couleur rouge qu'un excès d'acide détruit complètement.

(1) *Journ. prakt. chem.*, t. XCIII, p. 294.

substance, en prenant la matière première dans les pays où elle ne coûte presque rien, comme en Australie, en Podolie ou à Buenos-Ayres. Ce n'est que depuis deux ans qu'il a réussi à se faire entendre; l'homme qui a exécuté ce programme économique est un ingénieur, M. Giebert, qui a vécu pendant longtemps dans l'Uruguay où, dit-il, on abat les bœufs et les moutons par milliers uniquement pour leurs peaux et leur graisse, jetant à la rivière la viande dont la moindre partie est soumise à la salaison. Frappé de ce gaspillage, il s'est souvenu des travaux de M. Liebig, qu'il alla trouver tout exprès pour obtenir son concours scientifique, ce qui lui fut accordé avec empressement.

Sous la direction de M. Pettenkofer, dans la pharmacie duquel l'extrait de viande se prépare sur une grande échelle, M. Giebert fut mis au courant de cette fabrication; il vient de l'inaugurer dans l'Uruguay et d'en adresser les prémisses à Munich; elles consistent en 40 kilogrammes d'extrait de viande de bœuf et 15 kilogrammes d'extrait de mouton. Le produit a été trouvé excellent.

En consentant à donner son nom à cette précieuse substance alimentaire, M. Liebig, a imposé au producteur des conditions dictées par une saine philanthropie; avant tout il veut que cet extrait soit dénué de corps gras afin de n'être pas exposé à rancir, qu'ensuite il ne contienne pas de gélatine en excès afin d'être moins disposé à moisir.

L'illustre maître s'assurera par l'analyse, de la qualité de chaque envoi qui ne devra pas être inférieur à 2,500 kilogrammes par mois et qui devra être livré au commerce munichois à un prix qui ne dépassera pas le tiers du prix de l'extrait de viande actuellement en consommation.

L'absence de la graisse et d'un excès de gélatine importe essentiellement à la conservation de cette substance alimentaire que l'on ne doit pas confondre avec ce qu'on appelle *tablettes de bouillon* ou aussi *consommé*. Préparé dans les conditions voulues, l'extrait de viande se maintient bon presque indéfiniment, à en juger par des échantillons préparés depuis quinze ans et que M. Liebig a vus aussi frais qu'au premier jour.

Ces résultats donnent une incontestable actualité au mémoire de 1847; nous ne pouvons qu'y renvoyer en rappelant toutefois,

par quels moyens on peut distinguer l'extrait de viande de bon aloi d'avec l'extrait falsifié. Le premier cède à l'alcool près de 80 pour 100 de substance, tandis que les tablettes de bouillon n'en abandonnent que 4 à 5 pour 100 à ce liquide.

D'ailleurs la dissolution obtenue avec l'extrait pur renferme de la créatine et de la créatinine; la propriété de cette dernière d'être précipitée par le chlorure de zinc fournit un nouveau caractère qui sera corroboré par la nature des sels obtenus en incinérant l'extrait de viande, sels qui consistent principalement en phosphates solubles. (*Annuaire de Chimie* de MM. Millon, Reiset et Nicklès. Année 1848, p. 421.)

Épuration de la paraffine brute; par M. KLETZINSKY (1).

— La paraffine brute souillée d'huiles empyreumatiques est épurée et purifiée par différents procédés, soit au moyen de la force centrifuge, soit au moyen de l'acide sulfurique. Les divers essais entrepris pour trouver des modes d'épuration plus simples ont amené la découverte de deux procédés que voici :

On fait fondre la paraffine brute et l'on y incorpore de l'hypochlorite de chaux en poudre, environ 10 pour 100; la masse blanchit et donne lieu à un abondant dégagement d'oxygène. On coule dans de l'acide chlorhydrique affaibli et l'on fait bouillir, jusqu'à ce que toute la paraffine se soit séparée à la surface; où elle ne tarde pas à se figer.

Un second procédé (2) consiste à chauffer la paraffine brute avec 10 fois son volume d'alcool amylique; on filtre bouillant. La matière goudronneuse reste sur le filtre; les huiles demeurent en dissolution, tandis que la paraffine pure se sépare par le refroidissement. Elle se présente alors en lamelles nacrées. On exprime, on triture une ou deux fois avec de l'alcool amylique

(1) *Polyt. Notizbl.*, 1864, p. 350.

(2) Ce second procédé est de M. Rohart, qui l'a inventé il y a plusieurs années déjà, après qu'il eût reconnu le pouvoir dissolvant considérable exercé sur la paraffine par l'alcool amylique.

froid, on exprime à nouveau, on lave à l'alcool amylique et l'on fait fondre. Le produit constitue de la paraffine pure.

Essai de l'essence de moutarde (1). — L'essence de moutarde bien pure se colore à peine dans l'acide sulfurique concentré; cependant, elle s'y dissout; mais les huiles souvent ajoutées frauduleusement se colorent toutes en présence de cet acide et donnent lieu à une coloration rouge ou brune, de ce nombre entre autres, la benzine qu'on extrait du goudron de lignite.

Pour faire l'essai on introduit dans un petit tube, 5 gouttes d'essence avec 50 gouttes d'acide sulfurique concentré et incolore, puis on agite. La coloration ne tardera pas à se manifester s'il y a eu fraude.

Le pétrole rectifié fait exception; l'acide sulfurique ne le colore pas; sa présence est dénotée par son insolubilité dans l'acide sulfurique; pour mettre ce fait en évidence il faut opérer sur une vingtaine de gouttes d'huile essentielle; l'essence de moutarde se dissout tandis que le pétrole surnage à l'état d'huile limpide.

Dégagement spontané de l'iode libre dans une eau minérale; par M. WITTSTEIN (2). — Une bouteille à moitié vide d'eau minérale de Heilbronn, source d'Adelheid, ayant été débouchée au bout de plusieurs années d'abandon, on fut frappé de l'odeur d'iode répandue par l'eau minérale; celle-ci bleuissait d'ailleurs le papier amidonné et contenait, par conséquent, de l'iode libre. L'expérience ayant été répétée sur deux autres bouteilles de cette eau minérale, échoua pour l'une et réussit pour l'autre, à ce point que le papier amidonné était bleui rien que par son immersion dans l'air de la bouteille (3).

J. NICKLÈS.

(1) *Chem. Centralbl.*, 1864, p. 1071.

(2) *Chem. Centralbl.*, 1864, p. 1069.

(3) M. Wittstein explique ce dégagement d'iode en admettant que, au contact du gaz carbonique de l'air, l'iodure de sodium de l'eau minérale s'est

Sur les halo-thallates.

Suite au dernier mémoire (p. 22 de ce volume)

Par M. J. NICKLIS.

Une erreur typographique s'est glissée dans notre dernier mémoire; en voici la rectification :

Page 27, alinéa 4, ligne 2, au lieu de :

« Noircissant en présence de l'ammoniaque, »

Lisez : « Solubles dans l'ammoniaque. »

Ajoutons qu'avec ces flocons bruns il s'en forme de blancs qui ne sont que du chlorure d'argent ;

Et que le précipité blanc formé dans les chloro ou les bromo-thallates alcalins, par l'azotate de bisinuth, ne renferme pas absolument tout le thallium; car les eaux mères en retiennent suffisamment pour verdier, quelque peu, les flammes faibles exemptes de soude.

transformé en acide iodhydrique, très altérable comme on sait. Les iodures alcalins ne se décomposant pas dans cette circonstance, il faut chercher une explication plus plausible; en voici deux :

1° Si l'on admet qu'une partie de l'iode se trouve à l'état d'acide iodique, le dégagement d'iode libre doit arriver forcément en vertu de l'équation



2° Dans les eaux minérales abandonnées à elles-mêmes, il se forme de l'acide azoteux lequel, comme on sait, a pour propriété caractéristique de dégager l'iode des iodures (ce journal, t. XLI, p. 240 et 437.)

J. N.

Recherches sur l'action réciproque de la crème de tartre et du sulfate de chaux, pour servir à l'étude des vins plâtrés ;

Par MM. BUSSY et BOIGNET.

Mémoire lu à l'Académie des sciences, dans sa séance du 30 janvier 1865.

L'usage d'ajouter du plâtre au vin, soit à la cuve au moment de la fermentation du moût, soit au vin lui-même lorsque la fermentation est terminée, est aujourd'hui assez généralement répandu dans certaines régions viticoles. Cette pratique s'applique particulièrement aux vins très-colorés, chargés d'une forte proportion de crème de tartre, et qui, probablement en raison de cette constitution, sont d'une conservation difficile, et ne peuvent, en général, supporter de longs voyages sans s'altérer notablement.

L'addition du sulfate de chaux paraît avoir pour résultat d'atténuer, dans ces vins, la teinte brune qu'ils présentent et de leur donner une nuance plus vive; elle les rend susceptibles d'une plus longue conservation et propres à supporter plus facilement les déplacements, circonstance particulièrement précieuse pour le commerce.

Bien que le plâtrage des vins remonte à une époque très-éloignée et qu'il se pratique sur une très-grande échelle, aucun fait notoire ne s'est révélé jusqu'ici, duquel il soit permis d'inférer que les vins plâtrés apportent quelque trouble spécial à la santé des personnes qui en font usage. Néanmoins, et bien que le sulfate de chaux puisse être considéré en lui-même comme une substance à peu près inerte, la seule addition au vin d'une matière minérale étrangère dont on n'aperçoit pas clairement l'influence sur l'économie devait éveiller, et a éveillé en effet, l'attention des hygiénistes.

Des doutes ont été émis sur la complète innocuité de cette pratique. Beaucoup de rapports ont été adressés à l'administration; aux chambres de commerce, aux tribunaux, ayant pour objet de les éclairer sur la composition des vins plâtrés

et sur l'influence présumée que leur emploi peut exercer sur la santé.

Parmi ces travaux, et en nous bornant au point de vue purement chimique, nous pouvons citer les observations de M. Poggiale, l'un des inspecteurs généraux du service de santé de la guerre (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 1859, t. XXXVI, p. 164), et un remarquable rapport présenté à la chambre de Commerce de Montpellier par MM. Bérard, correspondant de l'Académie, Chancel et Cauvy.

Ces travaux sont loin toutefois d'avoir résolu toutes les difficultés que soulève la question des vins plâtrés. C'est dans l'espoir de jeter quelque jour sur ce sujet encore très-controveré, et dont l'importance n'échappe à personne, que nous avons entrepris les expériences dont nous présentons aujourd'hui le résumé à l'Académie. Cette étude devait être le point de départ et la base d'un travail plus étendu sur la constitution chimique des vins plâtrés. Distracts momentanément de nos recherches par d'autres occupations, nous nous proposons de les reprendre et de les compléter ultérieurement, lorsque nous avons eu connaissance du prix proposé par la Société impériale et centrale d'Agriculture, précisément sur la question du plâtrage des vins. Ne prévoyant pas pouvoir donner suite en temps utile à nos premières observations, nous nous décidons à les publier dans l'état où elles se trouvent, espérant qu'elles pourront être de quelque utilité pour les personnes qui voudront prendre part au concours et qui se trouveront plus convenablement placées que nous ne le sommes pour traiter la question au point de vue technologique de la fabrication du vin et de sa conservation.

Pour arriver à connaître plus sûrement l'action qui s'établit entre les éléments du vin et le sulfate de chaux qu'on leur ajoute, nous avons pensé qu'il convenait d'abord de ramener cette action au cas le plus simple, celui de la crème de tartre et du sulfate de chaux purs réagissant au sein d'un liquide formé par un mélange d'alcool et d'eau dans les proportions moyennes qui constituent le vin.

Le bitartrate de potasse qui a servi à nos expériences a été préparé de toutes pièces avec de l'acide tartrique très-pur et du carbonate de potasse lui-même très-pur. Il ne précipitait ni par

le chlorure de baryum, ni par l'oxalate d'ammoniaque. Il donnait, par la calcination, la quantité de carbonate de potasse rigoureusement exigée par la théorie.

Le sulfate de chaux a été obtenu par double décomposition du chlorure de calcium et du sulfate de soude, les deux sels étant pris dans leur plus grand état de pureté. Le précipité, lavé et séché, avait une composition représentée par $\text{SO}^3 \text{CaO}, 2 \text{HO}$. Il perdait 21 pour 100 de son poids par la calcination au rouge blanc, ne donnait lieu à aucune effervescence par l'action des acides, n'affaiblissait point leur titre, et ne contenait aucune trace de matière organique.

Enfin le véhicule employé a été composé artificiellement en mêlant 900 parties d'eau en volume avec 100 parties d'alcool absolu.

Nous avons opéré sur :

| | |
|--|------------------------|
| Bitartrate de potasse (1 équivalent). | 2 ^{gr} ,000 |
| Sulfate de chaux (1 équivalent). | 0 ^{gr} ,915 |
| Eau contenant 1/10 de son volume d'alcool. | 500 ^{cc} ,000 |

La crème de tartre ayant été complètement dissoute dans le liquide, nous y avons délayé le sulfate de chaux aussi parfaitement que possible; nous avons prolongé le contact pendant vingt-quatre heures, en agitant fréquemment le mélange. Au bout de ce temps, nous avons obtenu, par filtration, un liquide limpide et un dépôt blanc pulvérulent qui, recueilli avec soin et séché à + 100 degrés, a pesé très-exactement 0^{gr},997.

Examen du liquide. — 1° Avant l'introduction du sulfate de chaux, la solution de crème de tartre avait un degré d'acidité tel que 50 centimètres cubes exigeaient, pour leur saturation vis-à-vis du tournesol, 67 divisions de liqueur normale alcaline (1). Or, 50 centimètres cubes du liquide filtré ont exigé également 67 divisions de liqueur normale. *Le degré d'acidité du liquide n'avait donc pas été modifié par l'action du sulfate de chaux.*

(1) Cette solution avait été préparée avec la sonde caustique. Elle était tellement faite, que 200 divisions ou dixièmes de centimètre cube correspondaient exactement à 0^{gr},155 $\text{SO}^3 \text{HO}$.

2° Le chlorure de baryum acidulé par l'acide chlorhydrique ne donnait aucun trouble dans la solution de crème de tartre pure. Au contraire, l'addition de ce réactif dans le liquide filtré y a déterminé la formation d'un abondant précipité de sulfate de baryte. Le poids de ce précipité, après lavage et calcination, a été de 1^{re},229, correspondant ainsi à 0^{re},520 d'acide sulfurique monohydraté, SO^3HO . Or, il est à remarquer que cette quantité d'acide sulfurique est précisément celle qui existait dans la totalité du sulfate de chaux mis en expérience. Ainsi, après l'action du sulfate de chaux, *tout l'acide sulfurique entrant dans la composition de ce sel était passé dans le liquide*, et le dépôt n'en devait renfermer aucune trace.

Examen du dépôt. — Le poids du dépôt, après dessiccation complète à + 100 degrés, était, ainsi que nous l'avons dit, de 0^{re},997.

1° Une portion de ce dépôt a été traitée, à l'ébullition, par du carbonate de potasse bien pur et bien exempt de sulfate. La solution, sursaturée par l'acide chlorhydrique, n'a donné aucun trouble par le chlorure de baryum. *Le dépôt ne renfermait donc pas d'acide sulfurique.*

2° Une autre portion a été affectée au dosage de la chaux ou plutôt à la détermination de l'état de combinaison dans lequel elle se trouvait. La calcination en vase clos montrait clairement qu'elle était à l'état de tartrate; mais il restait à savoir en quelles proportions l'acide tartrique et la chaux s'y trouvaient combinés.

On admet deux tartrates de chaux : le tartrate neutre qui a pour formule $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^{10}2\text{CaO}$, 8 HO, et qui renferme 21,5 pour 100 de chaux, et le tartrate acide qui a pour formule $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^{10}\text{CaO}$, HO, et qui ne renferme que 16,5 pour 100 de chaux.

Or, en calcinant au rouge blanc le dépôt obtenu dans l'opération précédente, nous avons obtenu un résidu pesant 0^{re},212 que nous avons reconnu pour de la chaux caustique, Ca O. Ces 212 milligrammes de résidu, transformés en sulfate par l'addition de l'acide sulfurique, ont absorbé la quantité de cet acide indiquée par la théorie, et ont fourni, après une seconde calcination, 0^{re},516 de sulfate de chaux anhydre, SO^3CaO . L'hypothèse d'un tartrate neutre eût exigé 0,214 pour le poids de chaux laissé par la calcination du résidu, et 0^{re},519 pour le poids du

sulfate après l'action de l'acide sulfurique. Ces nombres théoriques sont assez rapprochés de ceux qu'a fournis l'expérience pour permettre de conclure que *le dépôt est réellement et uniquement constitué par du tartrate neutre de chaux*. C'est, d'ailleurs, la conclusion à laquelle on se trouvait déjà amené par l'examen du liquide filtré. Car la capacité de saturation de ce liquide s'étant maintenue la même après la réaction, et l'expérience ayant montré que tout l'acide sulfurique du sulfate de chaux existait dans la liqueur, il fallait bien que la chaux eût pris en combinaison une quantité d'acide tartrique équivalente à celle de l'acide sulfurique qu'elle avait perdue.

Il est à remarquer, toutefois, que la chaux existant dans le dépôt est loin de représenter toute celle qui avait été introduite dans l'expérience à l'état de sulfate. Le calcul indique qu'elle en représente un peu moins des trois quarts; et en effet l'essai de la liqueur par l'oxalate d'ammoniaque nous a permis d'y retrouver la quantité de chaux complémentaire, c'est-à-dire 0^{re},084. Tout porte à croire qu'elle s'y trouve elle-même à l'état de tartrate neutre; car, en faisant évaporer une certaine quantité de liquide, calcinant le résidu de l'évaporation, et reprenant ce résidu par l'eau distillée, on obtient une véritable eau de chaux, une solution de chaux caustique ayant la propriété d'absorber l'acide carbonique de l'air, et de se recouvrir d'une crème de carbonate de chaux. Ce tartrate se trouverait alors maintenu en dissolution par l'acidité du liquide.

En portant maintenant notre attention sur les données de l'expérience, nous reconnaissons facilement que, puisque les deux sels ont été pris dans le rapport de leurs équivalents, la chaux n'a pu prendre, pour passer à l'état de tartrate neutre, que la moitié de l'acide tartrique existant dans la crème de tartre. Quant à l'acide sulfurique que cette chaux a abandonné, si l'expérience montre qu'il se retrouve tout entier dans le liquide filtré, elle ne dit rien de l'état de liberté ou de combinaison sous lequel il y existe. En dehors du tartrate neutre de chaux que la réaction produit d'une manière incontestable, il n'y a et ne peut y avoir dans la dissolution que 1 équivalent de potasse, 1 équivalent d'acide sulfurique et 1 équivalent d'acide tartrique. Comment ces trois éléments s'y trouvent-ils combinés?

Pour nous éclairer sur ce point, nous avons répété l'opération précédente, la décomposition de la crème de tartre par le sulfate de chaux; et, après avoir séparé par le filtre le tartrate neutre de chaux provenant de la réaction, nous avons concentré la liqueur jusqu'à ce qu'elle fût réduite au poids de 15 grammes. Nous l'avons traitée alors par l'alcool absolu, de manière à compléter 150 centimètres cubes de mélange. L'addition de l'alcool a donné lieu à un dépôt salin très-abondant. Nous avons recueilli séparément le liquide et le dépôt, et chacun d'eux a été l'objet d'un examen particulier:

Nous avons reconnu d'abord que l'un et l'autre étaient acides; et, en évaluant le titre de chacun à l'aide de la liqueur normale alcaline, nous avons vu que l'acidité primitive de la crème de tartre se trouvait représentée par 59 centièmes dans le dépôt, et par 41 centièmes dans le liquide.

Le liquide alcoolique, évaporé à une très-douce chaleur dans une petite capsule de platine, a laissé un résidu coloré, de consistance huileuse, renfermant de l'acide tartrique; dont une portion a pu être retirée à l'état de cristaux.

L'eau mère, séparée de ces cristaux, présentait tous les caractères de l'acide sulfurique concentré, elle était éminemment caustique, carbonisait le papier; s'échauffait au contact de l'eau, répandait vers 300 degrés des fumées blanches très-épaisses et très-acides, donnait enfin, par le chlorure de baryum, un précipité de sulfate de baryte, complètement insoluble dans l'acide nitrique.

Le liquide alcoolique renfermait donc tout à la fois de l'acide sulfurique et de l'acide tartrique, et, comme il ne laissait aucune trace de résidu par la calcination, on doit admettre que ces deux acides s'y trouvaient à l'état libre.

Quant au dépôt, l'alcool ayant éliminé tout ce qu'il pouvait renfermer d'acide libre, on ne pouvait attribuer l'acidité qu'il conservait encore qu'à des sels acides, tels que le bitartrate et le bisulfate de potasse. C'est ce qu'un examen plus approfondi nous a permis de vérifier (1). Du reste, l'existence du bisulfate de po-

(1) Lorsqu'on calcine un mélange à équivalents égaux de bitartrate et de bisulfate de potasse, les deux sels qui, tous deux, ont une réaction acide,

tasse dans ce dépôt n'a rien qui doive surprendre. On admet, il est vrai, que le bisulfate de potasse, au contact de l'alcool, se dédouble en acide sulfurique et en sulfate neutre de potasse; mais, dans les conditions où nous avons opéré, la séparation n'est jamais complète. Pour nous en convaincre, nous avons pris 1 équivalent de bisulfate de potasse dont nous avons vérifié le titre acide; et, après avoir concentré sa dissolution au degré de l'opération précédente, nous l'avons traitée par une égale quantité du même alcool. Dans ces conditions, la solution alcoolique ne nous a représenté que deux tiers d'équivalent d'acide sulfurique, l'autre tiers étant resté dans le dépôt à l'état de bisulfate.

L'opération dont nous venons de rapporter le détail et qui consiste à traiter par l'alcool le résidu de la concentration du liquide au sein duquel s'est opérée la réaction du sulfate de chaux et de la crème de tartre, a été répétée un grand nombre de fois; et

donnent après la calcination, deux équivalents d'un sel neutre, $\text{KO HO}, 2\text{SO}^2 + \text{KO HO}, \text{C}^2 \text{H}^4 \text{O}^{10} = 2(\text{KO SO}^2)$. Si la crème de tartre se trouve en excès par rapport au bisulfate, l'alcalinité qui s'observe alors, dans la cendre obtenue, permet précisément de mesurer cet excès; d'où il résulte, qu'en comparant l'acidité primitive d'un pareil mélange avec l'alcalinité qu'il possède après la calcination, on arrive à connaître la proportion relative des deux sels qui le constituent.

En appliquant ce principe au dépôt que nous avons en vue d'examiner, nous avons reconnu que son acidité correspondait à 1^{re},16 de crème de tartre, tandis que l'alcalinité de sa cendre ne représentait que la moitié ou 0^{re},58 de ce sel. La moitié de l'acidité provenait donc d'un mélange à équivalents égaux de bitartrate et de bisulfate de potasse, tandis que l'autre moitié était due à la crème de tartre qui se trouvait en excès par rapport à l'équivalent. Les deux sels acides se trouvaient alors représentés dans le dépôt par les proportions suivantes :

| | |
|---|----------------------|
| Bitartrate de potasse, $\text{C}^2 \text{H}^4 \text{O}^{10} \text{KO}, \text{HO}$ | 0 ^{re} ,370 |
| Bisulfate de potasse, 2 (SO^2) KO HO | 0 ^{re} ,210 |

Nous ferons remarquer, toutefois, que l'évaluation dont il s'agit ne peut être qu'approximative, le dépôt n'étant pas constitué par un simple mélange de bitartrate et de bisulfate de potasse. Le tartrate de chaux, qui s'y rencontre également, porte un trouble nécessaire dans les déductions du calcul, puisque, ne prenant pas part à l'acidité du mélange, il contribue à la réaction alcaline de sa cendre, après la calcination. Mais comme la chaux caustique provenant de sa décomposition est, en très-grande partie, éliminée à l'état de carbonate au moment où on reprend la cendre par l'eau, l'erreur provenant de ce fait n'est pas aussi grande qu'on pourrait d'abord le penser.

bien que nous ayons observé quelques différences dans les nombres obtenus, le résultat général a toujours été le même : toujours la solution alcoolique a renfermé un mélange d'acide sulfurique et d'acide tartrique; toujours nous avons trouvé dans le dépôt du bitartrate et du bisulfate de potasse.

En ajoutant l'acide sulfurique éliminé par l'alcool à celui qui, dans le dépôt, se trouvait en excès par rapport au sulfate neutre, nous avons pu reconnaître que la proportion en était variable selon les circonstances de l'opération; mais jamais cette proportion n'est allée jusqu'à excéder les 50 centièmes de l'acide sulfurique abandonné par le sulfate de chaux. Ce résultat pouvait être prévu : dans une dissolution qui renferme 1 équivalent de potasse, 1 équivalent d'acide sulfurique et 1 équivalent d'acide tartrique correspondant à $\frac{1}{2}$ équivalent de bitartrate et $\frac{1}{2}$ équivalent de bisulfate de potasse, il était naturel de supposer que l'alcool ne pouvait séparer plus de $\frac{1}{2}$ équivalent d'acide sulfurique, l'autre $\frac{1}{2}$ équivalent restant nécessairement combiné à la potasse sous forme de sulfate neutre.

Une question se présente naturellement à l'esprit quand on réfléchit au résultat général que nous venons d'exposer et au procédé que nous avons suivi pour l'obtenir. L'acide sulfurique, que l'alcool a éliminé du mélange préalablement concentré, existait-il réellement à l'état de liberté dans la liqueur primitive, ou a-t-il été mis à nu par le fait même des opérations pratiquées sur cette liqueur?

Nous avons admis que l'acide sulfurique obtenu provenait de la décomposition du bisulfate de potasse par l'alcool, et que, par conséquent, l'acide sulfurique existait réellement dans la dissolution primitive à l'état de bisulfate de potasse, et l'acide tartrique à l'état de bitartrate. Cette supposition est celle que nous regardons comme la plus probable.

Mais on pourrait, à la rigueur, supposer que, dans l'état de dilution où se trouvent les liqueurs primitives, l'acide sulfurique y existe à l'état de sulfate neutre de potasse en présence alors de 1 équivalent d'acide tartrique libre, et que c'est par l'effet de la concentration que l'acide tartrique, réagissant sur le sulfate neutre, produit du bisulfate de potasse, et, par suite, de l'acide sulfurique par l'action ultérieure de l'alcool sur ce dernier sel.

Pour savoir jusqu'à quel point l'expérience pouvait confirmer cette supposition, nous avons fait un mélange de 1 équivalent de sulfate neutre de potasse et de 1 équivalent d'acide tartrique dans l'état de dilution où ils étaient supposés exister dans la liqueur primitive, et nous avons traité directement ce mélange par 4 volumes d'alcool à 90 degrés centésimaux. Au bout de quelque temps, nous avons vu se former un dépôt que nous avons reconnu pour de la crème de tartre. Or, la crème de tartre n'a pu se produire et se déposer sans qu'il se soit formé une quantité correspondante de bisulfate.

Ce dernier sel peut donc prendre naissance en dehors de toute influence de la chaleur ou de la concentration, et, par suite, céder de l'acide sulfurique à l'alcool rectifié, lors même que ses éléments auraient été introduits dans le liquide primitif à l'état de sulfate neutre et d'acide tartrique. Il est bien certain, toutefois, que l'arrangement que nous supposons, consistant à admettre que les éléments, acide sulfurique, potasse et acide tartrique, sont groupés de manière à former du bisulfate et du bitartrate de potasse, peut, comme cela a lieu dans tous les mélanges salins, être modifié suivant les conditions de température et de dilution.

Il est probable, en effet, que, sous l'influence de la chaleur ou d'une forte concentration, l'acide sulfurique du bisulfate peut éliminer une quantité variable d'acide tartrique, et que telle est l'origine de celui que nous avons obtenu dans nos expériences.

On sait, d'ailleurs, qu'en poussant à sa dernière limite cette réaction des deux sels l'un sur l'autre, en chauffant, par exemple, un mélange à équivalents égaux de bisulfate et de bitartrate de potasse, on obtient, par la calcination, 2 équivalents de sulfate neutre.

Limite de l'action chimique qui s'exerce entre la crème de tartre et le sulfate de chaux.

Dans les expériences dont nous avons jusqu'ici rapporté les détails, le bitartrate de potasse et le sulfate de chaux ont toujours été pris dans le rapport de leurs équivalents; mais rien ne

prouve que ce soit là le terme exact de l'action chimique qui s'établit entre les deux sels. Il était important de savoir ce qui arriverait en augmentant la proportion de sulfate de chaux.

Après avoir préparé dix solutions contenant chacune 2 gram. de crème de tartre pour 50 centimètres cubes d'alcool et 450 centimètres cubes d'eau, nous avons introduit dans ces solutions des quantités de sulfate de chaux successivement croissantes depuis 0^{gr},915, correspondant à 1 équivalent de ce sel, jusqu'à 3^{gr},660, correspondant à 4 équivalents. Comme dans les opérations rapportées plus haut, nous avons prolongé le contact pendant vingt-quatre heures, en agitant fréquemment ; et, au bout de ce temps, nous avons filtré pour séparer les liquides de leur dépôt.

Nous avons pu remarquer d'abord que tous les liquides avaient la même capacité de saturation vis-à-vis de la liqueur normale alcaline, et que le nombre de divisions employées était précisément le même que celui qu'avait exigé la solution de crème de tartre avant l'addition du sulfate de chaux. La conséquence qu'il faut tirer de cette première observation est que le dépôt resté sur les filtres se trouve, dans tous les cas, constitué par un sel neutre, et que les quantités d'acide tartrique entraînés dans ces dépôts à l'état de tartrate neutre de chaux doivent être remplacées, dans la liqueur, par des quantités rigoureusement équivalentes d'acide sulfurique provenant du sulfate employé. Les opérations de dosage que nous allons rapporter, en même temps qu'elles vérifient cette double conclusion, vont nous éclairer sur la véritable limite de l'action chimique.

1° *Dosage de l'acide sulfurique dans les liqueurs filtrées.*— Ce dosage a été effectué en traitant 250 centimètres cubes de chacune de ces liqueurs par un excès de chlorure de baryum acidulé par l'acide chlorhydrique. Le précipité de sulfate de baryte a été recueilli avec soin, lavé et séché. La proportion d'acide sulfurique a été déduite de la composition bien connue de ce sel, et rapportée ensuite aux 500 centimètres cubes de liquide sur lesquels avait porté chaque opération. Le tableau suivant met en regard les quantités d'acide sulfurique SO^3HO contenues dans le sulfate de chaux employé, et celles que le dosage a fournies pour chacun des liquides en particulier :

| Équivalents de sulfate de chaux. | SO_3H_2 introduit à l'état de sulfate de chaux. | SO_3H trouvé dans les liquides. |
|--|---|---|
| 1 équivalent. | 0,521 | 0,520 |
| 1 1/4 équivalent. | 0,651 | 0,645 |
| 1 1/3 équivalent. | 0,694 | 0,700 |
| 1 1/2 équivalent. | 0,781 | 0,765 |
| 1 3/4 équivalent. | 0,912 | 0,780 |
| 2 équivalents. | 1,042 | 0,704 |
| 2 1/2 équivalents. | 1,302 | 0,758 |
| 3 équivalents. | 1,563 | 0,763 |
| 3 1/2 équivalents. | 1,823 | 0,762 |
| 4 équivalents. | 2,084 | 0,765 |

On voit, par ce tableau, que la proportion d'acide sulfurique trouvée dans les liqueurs augmenté progressivement tant que la quantité de sulfate de chaux mise en expérience n'atteint pas 1 1/4 équivalent pour un seul équivalent de crème de tartre. On voit de plus qu'à partir de ce terme cette proportion d'acide sulfurique devient sensiblement constante, quelle que soit, d'ailleurs, la quantité de sel calcaire que l'on fasse intervenir dans l'opération.

2° *Dosage de la chaux dans les liqueurs filtrées.* — Ce dosage a été pratiqué en traitant 250 centimètres cubes de chaque liquide par un excès d'oxalate d'ammoniaque et en ayant soin d'ajouter assez d'ammoniaque pour rendre la liqueur alcaline. Le précipité, lavé et séché, a été calciné et sulfatisé. La proportion de chaux caustique, CaO , a été déduite du poids de sulfate de chaux fourni par expérience. Voici les nombres obtenus :

| Équivalents de sulfate de chaux. | CaO introduit à l'état de sulfate de chaux. | CaO trouvé dans les liqueurs filtrées. |
|--|--|---|
| 1 équivalent. | 0,297 | 0,084 |
| 1 1/4 équivalent. | 0,371 | 0,137 |
| 1 1/3 équivalent. | 0,396 | 0,144 |
| 1 1/2 équivalent. | 0,445 | 0,154 |
| 1 3/4 équivalent. | 0,519 | 0,152 |
| 2 équivalents. | 0,594 | 0,144 |
| 2 1/2 équivalents. | 0,742 | 0,156 |
| 3 équivalents. | 0,891 | 0,147 |
| 3 1/2 équivalents. | 1,059 | 0,147 |
| 4 équivalents. | 1,188 | 0,152 |

Ici encore, la proportion de chaux trouvée à l'état de dissolution dans les liqueurs augmente progressivement, tant que la quantité de sulfate de chaux employé n'excède pas $1 \frac{1}{2}$ équivalent. A partir de ce terme, elle devient sensiblement constante.

Il semble donc, d'après ces deux séries de résultats, que l'action chimique dont nous cherchons à connaître les limites s'établisse entre 1 équivalent de crème de tartre et $1 \frac{1}{2}$ équivalent de sulfate de chaux. Mais il est une circonstance dont il faut tenir compte dans l'appréciation de ces nombres et dans la conséquence qu'on peut en déduire, c'est la solubilité propre du sulfate de chaux. L'expérience nous a montré que, même dans l'eau contenant $\frac{1}{10}$ de son volume d'alcool, cette solubilité était encore assez sensible pour ne pouvoir être négligée.

Nous avons pris 0^g915 de sulfate de chaux (quantité qui, dans les expériences précédentes, correspondait à 1 équivalent de ce sel), et nous les avons délayés dans 500 centimètres cubes d'eau alcoolisée à $\frac{1}{10}$. Après vingt-quatre heures de contact et d'agitation, nous avons filtré, puis nous avons soumis à l'évaporation le liquide limpide provenant de cette filtration. Le poids du résidu séché à 100 degrés s'est élevé à 0,408.

Telle est donc la quantité de sulfate de chaux qui, dans les opérations précédentes, a pu se dissoudre directement et en dehors de toute réaction chimique. On voit qu'elle approche beaucoup du chiffre qui représente $\frac{1}{2}$ équivalent de ce sel.

D'après cela, on se trouve porté à conclure que la véritable limite de la réaction entre la crème de tartre et le sulfate de chaux est celle qui correspond à des équivalents égaux de ces deux sels. Nous avons cherché à vérifier cette conclusion par l'examen comparé des dix dépôts.

3° Poids comparé des dix dépôts. Proportion de tartrate neutre de chaux qui s'y trouve contenu. — Les dépôts obtenus après la réaction du sulfate de chaux sur la crème de tartre ont été recueillis avec soin et séchés complètement à la température de 100 degrés. Leur poids a été déterminé très-exactement.

Quant à la proportion du tartrate neutre de chaux, nous avons suivi, pour la déterminer, le procédé déjà indiqué au commencement de ce mémoire. Nous ajouterons que, lorsqu'on calcine un mélange de tartrate et de sulfate de chaux, le résidu

contient d'autant plus de chaux caustique que la proportion de tartrate était elle-même plus considérable. Si l'on prend le poids exact de ce résidu, et si l'on note avec soin l'augmentation qu'il a subie après qu'il a été changé en sulfate, l'augmentation de poids fait connaître la proportion de chaux caustique qui existait dans le mélange, et par suite celle du tartrate neutre auquel elle correspond.

Le tableau suivant présente en regard le poids des dix dépôts séchés à 100 degrés, et la composition comparée de chacun de ces dépôts. L'une des colonnes affectées à la composition des dépôts exprime le poids de tartrate neutre de chaux $C^2 H^4 O^{10} 2 Ca O, 8 HO$; l'autre colonne représente le poids de sulfate de chaux $SO^3 Ca O, 2 HO$, qui s'y trouve mêlé :

| Équivalents de sulfate de chaux. | Poids des dépôts. | Composition des dépôts. | |
|--|----------------------|------------------------------|----------------------|
| | | Tartrate neutre de chaux. | Sulfate de chaux. |
| 1 équivalent. | 0,997 | 0,997 | » |
| 1 1/4 équivalent. . . . | 0,996 | 0,996 | » |
| 1 1/3 équivalent. . . . | 0,999 | 0,999 | » |
| 1 1/2 équivalent. . . . | 1,113 | 1,047 | 0,066 |
| 1 3/4 équivalent. . . . | 1,305 | 1,045 | 0,260 |
| 2 équivalents. | 1,535 | 1,051 | 0,484 |
| 2 1/2 équivalents. . . . | 1,955 | 1,049 | 0,906 |
| 3 équivalents. | 2,394 | 1,053 | 1,341 |
| 3 1/2 équivalents. . . . | 2,831 | 1,044 | 1,787 |
| 4 équivalents. | 3,337 | 1,047 | 2,290 |

La comparaison de ces nombres confirme de tout point la conclusion précédemment exprimée ; on voit en effet :

Que, jusqu'à 1 $\frac{1}{4}$ équivalent de sulfate de chaux, le poids du dépôt demeure constant, et que ce dépôt est exclusivement formé de tartrate neutre de chaux, sans mélange de sulfate ;

Qu'à partir de 1 $\frac{1}{4}$ équivalent le poids du dépôt augmente dans une progression rapide, mais que la proportion de tartrate de chaux demeure sensiblement la même, l'accroissement de poids étant entièrement dû à du sulfate de chaux qui n'a pas pris part à la réaction.

On peut donc dire, d'après cela, que, quelle que soit la quantité de sulfate de chaux que l'on mette en présence de 1 équivalent de crème de tartre, l'action chimique s'arrête toujours à

1 équivalent de ce sel, et que par conséquent l'acide sulfurique que l'on peut trouver en excès sur le sulfate neutre se trouve limité lui-même à $\frac{1}{2}$ équivalent.

Les conséquences qui se dégagent des expériences exposées plus haut sont les suivantes :

1° Dans les conditions où nous avons opéré, c'est-à-dire en agissant au sein d'un liquide formé d'eau et d'alcool dans les proportions qui rappellent la composition moyenne du vin, le sulfate de chaux décompose la crème de tartre, sans que le degré d'acidité de la dissolution soit modifié, 1 équivalent d'acide sulfurique remplaçant 1 équivalent d'acide tartrique dans cette dissolution.

2° La réaction a lieu entre 1 équivalent de crème de tartre et 1 équivalent de sulfate de chaux. Si l'on ajoute une plus forte proportion de ce dernier sel, l'excès ne prend aucune part à la réaction : on le retrouve inaltéré, partie à l'état de solution dans le liquide, partie à l'état insoluble dans le dépôt.

3° L'équivalent de sulfate de chaux qui prend part à la réaction est entièrement décomposé : toute sa chaux est changée en tartrate neutre, dont la plus grande partie se précipite ; tout son acide sulfurique passe en dissolution dans la liqueur.

4° Après la réaction des deux sels, la liqueur renferme 1 équivalent de potasse, 1 équivalent d'acide sulfurique et 1 équivalent d'acide tartrique, c'est-à-dire les éléments de $\frac{1}{2}$ équivalent de crème de tartre et de $\frac{1}{2}$ équivalent de bisulfate de potasse. En d'autres termes, la crème de tartre perd la moitié de son acide tartrique, remplacé par une quantité équivalente d'acide sulfurique. Cet acide sulfurique paraît exister dans la liqueur à l'état de bisulfate de potasse représentant $\frac{1}{2}$ équivalent de sulfate neutre plus $\frac{1}{2}$ équivalent d'acide sulfurique.

5° Dans le plâtrage du vin, soit à la cuve, soit sur le vin lui-même, on est autorisé à penser que les choses se passent d'une manière analogue entre la crème de tartre du vin et le sulfate de chaux ajouté, sous la réserve, toutefois, des modifications que peut introduire dans les résultats la pureté plus ou moins grande des matériaux employés.

Ainsi, avec du sulfate de chaux chargé de carbonate, comme le plâtre de Paris, on saturerait nécessairement une portion des

acides libres du vin, et, en poussant le plâtrage à l'excès, on n'aurait dans la liqueur que du sulfate neutre de potasse; mais un semblable liquide, dépourvu de toute acidité, ne saurait plus être considéré comme du vin.

Enfin, il y aurait aussi à examiner l'influence que peuvent exercer certains éléments du vin lui-même, la matière colorante, les acides libres, etc. Insister davantage en ce moment serait excéder le cadre que nous nous sommes tracé, qui était d'examiner la réaction en elle-même, dégagée de tout ce qui pourrait la compliquer dans son application pratique au plâtrage du vin.

Des difficultés généralement signalées dans la fabrication du sucre de betteraves, pendant la campagne de 1863 à 1864 ;

Par MM. LEPLAY et COUSINIER.

La fabrication du sucre de betteraves présente dans certaines années et presque chaque année dans le dernier mois de la fabrication des difficultés que l'on désigne en fabrication sous le nom de *cuite difficile* ou *impossible* et de *fermentation*.

Chaque fois que ces difficultés se produisent, elles entravent la fabrication, et contribuent à diminuer la quantité et la qualité de sucre fabriqué dans ces conditions.

Pendant la campagne de 1863 à 1864, ces difficultés ont pris un caractère de généralité qui ne s'était point encore produit.

Ces circonstances exceptionnelles nous ont permis d'en faire une étude spéciale et complète dans l'usine même, d'en suivre toutes les phases, d'en reconnaître les causes, et de chercher les moyens de les éviter et d'en annuler ainsi les mauvais effets.

Nous allons préciser les caractères que présentent ces deux difficultés.

La première *difficulté de cuite*, se rencontre pendant la cuite des sirops.

Les surfaces métalliques des doubles fonds et des serpentins au moyen desquels s'opère la cuite des sirops se recouvrent d'une petite pellicule à peine visible, qui empêche la transmission de la chaleur du métal au sirop.

Le sirop cesse de bouillir malgré la vapeur qui traverse les serpentins, son degré aréométrique ne change plus, et il devient impossible de concentrer le sirop jusqu'au point de cuite.

Dans certains cas, cette difficulté se manifeste même avant la cuite pendant la concentration des jus jusqu'à 25° à 28° Baumé.

Les sirops qui présentent ces inconvénients donnent toujours un rendement en sucre moins élevé.

La deuxième difficulté, désignée sous le nom de fermentation, se manifeste souvent aussitôt que la cuite est terminée et le sirop coulé dans le rafraîchissoir, quand le sirop se trouve encore à une température de 100° et même supérieure à 100°.

Le sirop se trouble et devient laiteux; il se couvre d'une mousse épaisse, jaunâtre à la surface; le volume du sirop augmente, au point quelquefois de déborder au dehors des vases qui le renferment.

On dit alors en fabrication que *la cuite tourne*.

D'autres fois ce phénomène n'apparaît que pendant le refroidissement et la cristallisation du sirop. Il se forme au-dessus des cristallisations, une mousse très-épaisse dont le volume va sans cesse en augmentant et qui oblige à un transvasement partiel pour éviter l'écoulement du sirop dans l'atelier.

Ces effets sont dus au dégagement abondant d'un gaz qui prend naissance dans la masse du sirop, et qui entraîne en se dégageant sous forme d'écume, une partie du sirop même.

Quelquefois ce dégagement est très-faible et n'a lieu qu'après la cristallisation; il s'élève du sein de la masse cristallisée quelques bulles qui répandent une odeur particulière que l'on désigne sous le nom d'*odeur de raffinerie*.

D'autres fois la masse de matières cristallisées se gonfle et ne présente plus une surface lisse au-dessous du cristallisoir, on dit alors que le *sirop pousse*.

Les sirops qui présentent ces différents caractères sont généralement visqueux et donnent un sucre gras, sans grains, pâteux, se purgeant mal, en cristaux très-fins en moins grande quantité et d'une nuance inférieure.

Les qualités inférieures de ce sucre sont d'autant plus prononcées que le dégagement du gaz a paru plus abondant.

Tout ce qui a été écrit jusqu'à présent concernant la fabri-

cation du sucre de betteraves jette peu de lumière sur ces questions.

Les études chimiques que nous avons faites de ces deux difficultés nous permettent de conclure que :

1° L'altération désignée sous le nom de fermentation est produite particulièrement par la décomposition spontanée des matières azotées qui ont échappé à tous les moyens d'épuration employés dans la fabrication.

2° En faisant bouillir les jus et sirops de betteraves pendant un temps plus ou moins prolongé en présence des alcalis caustiques, potasse, soude et chaux, ces matières azotées sont décomposées, et il résulte de cette décomposition de l'ammoniaque qui se dégage, du carbonate de chaux qui se précipite et une épuration du jus plus complète que celle que l'on produit par les moyens ordinairement employés tels que saturation par l'acide carbonique; filtration sur noir animal en grain qui laissent une partie de ces matières azotées en dissolution dans le sirop.

Ces alcalis : potasse, soude et chaux, existent pour ainsi dire naturellement dans le jus déféqué et il suffit de faire bouillir ce jus avant toute opération pour produire cette épuration.

4° Le plus souvent aussi la potasse et la soude n'existent pas dans le jus de betteraves déféqué en suffisante quantité pour produire la décomposition de ces matières; alors on peut augmenter l'effet épurant de l'ébullition en ajoutant au jus une nouvelle quantité de ces alcalis.

5° Les difficultés dans la fabrication du sucre de betteraves désignées sous le nom de difficulté ou impossibilité de cuite n'est point due seulement, comme on le croit généralement, à la présence de la chaux libre, ou du sucrate de chaux, mais à la présence de sels de chaux neutres sur lesquels le noir animal révisé est sans action et sur lesquels le noir neuf n'a qu'une action très-limitée.

6° En décomposant ces sels neutres de chaux par un sel soluble dont l'acide est susceptible de donner une combinaison insoluble avec la chaux, la décomposition du sel neutre de chaux a toujours lieu et dans ce cas la cuite est toujours facile, rapide et complète.

7° Nous avons signalé comme opérant cette décomposition certains sels de potasse et de soude et nous avons accordé une préférence particulière aux carbonates et phosphates de ces bases.

8° Nous avons reconnu également que pour produire ces deux effets de faciliter la cuite des sirops et d'en rendre la fermentation impossible, il est de beaucoup préférable d'unir ces produits chimiques, soit isolément, soit ensemble à du noir animal en poudre qui a pour résultat d'agglomérer les sels de chaux insolubles qui se forment par l'addition de ces produits, d'en empêcher l'adhérence sur les serpentins d'évaporation et d'en opérer la séparation complète.

9° Tous ces faits nous ont conduit à préparer un noir fin en poudre auquel nous avons donné le nom de noir épurant, qui a surtout pour effet, ajouté à la chaudière d'évaporation, non-seulement de rendre la cuite toujours facile, rapide et complète, et d'empêcher la fermentation mais encore de produire une épuratation plus complète que les moyens généralement employés, et qui se manifeste immédiatement dans le cristalliseur par une plus grande quantité de sucre, et par un sucre d'un grain plus sec, plus dur et plus nerveux, quel que soit le procédé de fabrication employé.

Dans la campagne dernière 1864 à 1865 ce noir épurant a été employé dans un grand nombre de sucreries et dans les conditions les plus variées soit dans les appareils à air libre, dans les appareils à évaporer dans le vide et dans les appareils à triple-effet ; le succès a été complet dans ces différentes conditions, c'est-à-dire que son emploi a apporté une amélioration importante dans tous les procédés employés dans la fabrication du sucre de betteraves.

10° Nous avons reconnu en outre que si l'on emploie ce noir à une dose suffisante et dans certaines conditions, on peut arriver à supprimer la filtration des jus et sirops sur le noir animal en grain et, par suite, à supprimer l'emploi du noir en grain lui-même dans la fabrication du sucre de betteraves.

11° Les sirops épurés par cette méthode sans l'emploi du noir en grain, quoique plus colorés, peuvent donner des sucres d'une nuance aussi élevée qu'avec l'emploi du noir en grain, pourvu

que des sirops, avant la cuite, aient été soumis à la clarification et à une bonne filtration mécanique qui en sépare le noir fin et les matières insolubles qui se sont précipitées pendant l'évaporation du jus.

12° La canne qui produit la coloration des sucres bruts réside surtout dans la précipitation d'une matière insoluble qui se forme pendant la cuite du sirop et qui fixe la matière colorante dans le cristal de sucre. Quand l'épuration a été suffisante dans la première période de l'évaporation il ne se forme plus de précipité dans la deuxième période, c'est-à-dire pendant la cuite.

C'est pour ce motif que des sirops bien épurés et parfaitement limpides quoique relativement très-colorés donnent des sucres blancs, tandis que des sirops moins colorés, mais aussi moins épurés donnent des sucres d'une nuance bien inférieure.

13° La quantité d'ammoniaque qui se dégage surtout dans les premiers temps de l'évaporation du jus en présence de ce noir épurant est considérable et pourrait être facilement recueillie.

Des expériences directes nous ont démontré qu'une fabrique de sucre produisant 1,000 hectolitres de jus par jour était susceptible de donner jusqu'à 300 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque par jour. Une semblable fabrique travaillant cent jours et donnant environ 600,000 kilogrammes de sucre pourrait produire 30,000 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque soit 5 pour 100 du poids du sucre.

Il se fabrique en France 160,000,000 de kilogrammes de sucre de betteraves, c'est donc l'équivalent de 8,000,000 de kilogrammes de sulfate d'ammoniaque qui se trouvent enlevés chaque année au sol et qu'il serait facile de recueillir et de lui rendre.

Ces nombreuses observations nous ont conduit à un nouveau procédé de fabrication de sucre de betteraves ayant pour résultat d'éviter les inconvénients connus sous le nom de cuite difficile ou impossible et de fermentation et de supprimer la filtration sur le noir en grain.

Ce procédé peut se résumer ainsi :

- 1° Défecation à la méthode ordinaire au moyen de la chaux ;
- 2° Ébullition immédiate du jus déféqué jusqu'à réduction à

moitié du volume du jus, préalablement à tout moyen d'épuration.

3° Traitement du jus ainsi évaporé par le noir fin épurant.

4° Évaporation du jus jusqu'à l'état de sirop à 25° Baumé en présence du noir épurant.

5° Clarification ordinaire et filtration mécanique à travers un filtre en coton des sirops à 25°.

6° Cuite par les moyens ordinaires.

7° Cristallisation.

8° Disposition spéciale pour recueillir l'ammoniaque dégagée pendant les premiers temps de l'évaporation du jus.

Nouveaux faits pour servir à l'histoire de l'huile d'olive.

Par M. A. LAILLER, pharmacien en chef, à l'asile de Quatre-Mares-Saint-Yon.

L'huile extraite du péricarpe du fruit de l'olivier d'Europe (*olea europea*) a été l'objet de travaux importants, dirigés tant sur l'étude de sa nature intime que sur celle de ses propriétés chimiques; mais si aujourd'hui la nature intime de l'huile d'olive n'ouvre plus de champ à de nouvelles investigations, il faut reconnaître que la liste des propriétés chimiques et *spécifiques* de cette huile n'est pas close et que le soin de la compléter sera longtemps encore pour l'investigateur, l'objet de travaux utiles, de recherches pleines d'intérêt.

En effet, malgré les nombreux procédés qui ont été indiqués, préconisés, pour constater la pureté des huiles d'olive, on ne peut réellement dire que le but ait été atteint dans toute l'acception du mot, et, pour arriver à la solution de ce problème, rendu de nos jours si difficile par l'adresse du falsificateur, on devra trouver encore de nouveaux caractères chimiques essentiellement propres à l'huile d'olive.

Dans l'état des connaissances actuelles, l'huile d'olive présente au point de vue des réactions chimiques, les caractères suivants, à l'aide desquels on peut la distinguer sinon de toutes, du moins de la plupart des huiles grasses :

1° Mise en contact avec de l'hypoazotide Az O^{b} , l'huile d'olive se solidifie, par suite de la transformation de son *oléine* en *élaïdine* (Boudet).

2° L'huile d'olive, agitée avec l'acide azotique ordinaire $\text{Az O}^{\text{b}} \text{HO}$, se colore en vert et finit par devenir brune au bout de douze heures (Diézel).

3° L'acide sulfurique $\text{SO}^{\text{b}} \text{HO}$ à 66°, versé à la dose d'une goutte sur 8 à 10 gouttes d'huile d'olive, produit une décoloration jaune faible; en agitant, on obtient une coloration brun sale (Heydenreich).

4° Un volume d'acide phosphorique ordinaire $\text{Ph O}^{\text{b}}, 3 \text{HO}$, à l'état sirupeux, agité avec 5 volumes d'huile d'olive, produit une coloration vert clair (Calvert).

5° Un volume de soude caustique $\text{Na O}, \text{HO}$, d'une densité de 1,340, agité avec 5 volumes d'huile d'olive, produit une coloration jaune clair (Calvert).

D'autres caractères chimiques ont été indiqués; mais nous avons cru ne devoir citer que ceux-ci, comme étant les plus connus et pour ainsi dire les seuls classiques. Ils se présentent dans des conditions qui nous ont toujours frappé et nous ont guidé dans nos recherches ayant pour but de découvrir de nouveaux caractères chimiques de l'huile d'olive. Ces conditions peuvent se résumer ainsi : point d'appareils spéciaux, point de manipulations difficiles, point d'embarras pour le manipulateur. De notre part aussi, nous nous sommes préoccupé de trouver des caractères bien tranchés; nous avons voulu également qu'ils pussent être reconnus sans difficulté. La chimie est, de nos jours, si généralement invoquée, qu'on ne peut trop en mettre l'application à la portée de tous ceux, et le nombre en est grand, qui y ont recours.

Dans les traités de chimie on ne s'est pas, ce nous semble, arrêté suffisamment sur les différences que présentent entre elles les nombreuses variétés d'huiles d'olive du commerce, destinées à l'alimentation ou à l'industrie, différences qui résultent de la provenance de ce produit, de la variété du fruit, de sa maturité plus ou moins avancée et de son état plus ou moins sain; du temps écoulé depuis l'extraction de l'huile ou sa préparation, etc., etc. Pour avoir des renseignements à ce sujet, il faut

recourir à des articles spéciaux. Cependant les différences qu'on observe entre les huiles d'olive du commerce doivent être prises en considération, lorsqu'on étudie ces huiles au point de vue de leurs caractères chimiques; car, dans certaines circonstances elles modifient complètement la réaction caractéristique et peuvent induire en erreur celui qui ne verrait dans les huiles d'olive du commerce qu'une seule et même huile. Comment, en effet, des huiles aussi dissemblables l'une de l'autre que le sont l'huile d'Aix, par exemple, et l'huile de Tunis, peuvent-elles présenter de l'identité dans leurs réactions? Pénétré de ce fait, nous avons désigné dans ce mémoire par leur nom commercial, et nous ferons de même par la suite, les huiles d'olive dont nous mentionnerons les réactions, produites sous l'influence des nouveaux réactifs que nous proposons. En agissant ainsi, nous espérons faire éviter des embarras et des mécomptes.

Disons tout de suite que les nombreux échantillons d'huiles qui nous ont servi pour nos expériences ont été pris aux lieux de production même et que leur pureté n'a pu être mise en doute. Nous avons également pris le soin d'exclure toutes les huiles rances, le rancissement des corps gras étant accompagné de phénomènes qui modifient la nature de ces principes immédiats.

Action de l'acide chromique sur les huiles grasses.

L'acide chromique Cr O_3 en solution concentrée, agité avec les huiles grasses, donne lieu à un dégagement de calorique intense. Le mélange se charbonne, devient noir, acquiert une consistance pâteuse; il est insoluble dans l'eau. Si l'on étend d'eau la solution d'acide chromique, on obtient des résultats bien différents; il doit en être ainsi, l'acide ayant perdu par sa dilution une partie de son énergie,

Ces résultats qui d'abord ne paraissent avoir qu'une importance secondaire, demanderaient cependant à être exposés plus longuement et d'une manière plus minutieuse que l'étendue de cette note ne le permet; c'est qu'en effet pour l'observateur ils ne seront pas sans intérêt, et de plus il nous a paru utile de les indiquer avant de faire connaître ceux que nous avons obtenus

en employant un mélange d'acide chromique dilué et d'acide azotique, et auxquels nous accordons une bien plus grande importance.

La solution d'acide chromique que nous employons est au huitième, et pour faire les expériences nous nous servons de petits tubes à essai d'un centimètre de diamètre environ. La dose du réactif est de 2 grammes et celle de l'huile de 8 grammes. Nous nous servons de tubes que nous avons fait graduer ad hoc. On agite jusqu'à ce que le mélange soit complet, et on laisse en repos.

Dans ces expériences on ne constate pas un développement de chaleur sensible à la main ; l'huile se colore en jaune : avec les huiles d'olive comestibles, de belle qualité, nouvelles ou anciennes, le jaune est vif ; avec les huiles d'olive comestibles de qualité inférieure, les huiles d'olive pour l'industrie, lampantes, ou tournantes, et la plupart des autres huiles grasses, le jaune est pâle. Quarante-huit heures après avoir fait le mélange, on constate que les huiles d'olive de belle qualité, de Provence avec ou sans goût de fruit, d'Italie, d'Espagne, etc. devenant peu à peu limpides, tout en restant jaunes, tandis que les huiles d'olive de qualité inférieure et certaines autres huiles grasses, telles que celles de colza, de semences de citrouilles, de faine, etc., passent au jaune brun plus ou moins foncé en devenant limpides, et tandis enfin qu'il est d'autres huiles grasses, telles que l'huile de lin et l'huile d'arachide, qui non-seulement brunissent au bout de quarante-huit heures, mais qui encore ne deviennent que très-lentement et très-imparfaitement limpides.

Parmi ces huiles il en est une, l'huile blanche ou huile d'œillette, qui présente un phénomène remarquable : peu d'instants après avoir été agitée avec l'acide chromique dilué, cette huile se décolore rapidement et devient, d'une manière non moins rapide, très-transparente.

Le réactif, après avoir été agité avec l'huile que l'on soumet à son action, s'en sépare promptement en général ; toutefois il est certaines huiles desquelles il se sépare lentement, telle que l'huile d'arachide, et il en est d'autres desquelles il ne se sépare pas du tout, telle est l'huile de chènevis.

Quoi qu'il en soit l'acide chromique dilué, mélangé avec les huiles grasses, n'éprouve pas de décomposition; la seule modification qu'il subisse consiste dans une certaine intensité de couleur qu'il acquiert promptement au contact de quelques-unes de ces huiles. Cette intensité de couleur doit être attribuée, selon nous, à la dissolution dans ce liquide de matières organiques tenues en suspension dans les huiles; elle ne se manifeste jamais avec les huiles de belle qualité destinées à l'alimentation; ce qui permet de constater leur sophistication, lorsqu'on les mélange avec des huiles d'olive de qualité inférieure ou avec certaines autres huiles. Ce caractère permet de formuler avec *certitude* la proposition suivante :

8 grammes d'huile d'olive dite de belle qualité, ayant été mélangés dans un tube avec 2 grammes d'acide chromique au huitième, l'huile sera falsifiée si le réactif, vingt-quatre heures après sa séparation, est opaque à la lumière du jour, soit que l'opérateur place le tube entre son œil et la lumière directe, soit qu'il se place entre la lumière directe et le tube.

Plus de deux cents expériences faites par nous ont confirmé ce fait, et nous ajoutons que de faibles quantités d'huile falsificative peuvent être signalées par ce réactif dans les huiles d'olive comestibles.

Action d'un mélange d'acide chromique dilué et d'acide azotique concentré sur les huiles grasses. (Acide chromique au huitième 2 parties; acide azotique à 40°, 1 partie.)

Les expériences doivent être faites comme les précédentes, dans de petits tubes et aux mêmes doses, c'est-à-dire 2 grammes du mélange pour 8 grammes d'huile.

Ici encore nous regrettons de ne pouvoir faire connaître dans tous leurs détails tous les résultats que nous avons obtenus en traitant les huiles grasses par le mélange acide précité. Toutefois nous avons pu réunir dans les cinq propositions suivantes et que ces résultats nous ont donné de plus saillant et surtout de plus pratique :

1° L'huile d'olive, *quelle que soit sa provenance*, Provence, Italie, Malaga, Algérie, Maroc, Tunis, etc., traitée par ce

réactif ne donne pas lieu à un dégagement de calorique, tandis que certaines autres huiles grasses, telles que celles de lin, d'arachide, de chènevis donnent lieu à ce dégagement; 2° les huiles d'olive comestibles de Provence, d'Italie, d'Espagne, se colorent, au contact du réactif, en jaune orangé, tandis que la plupart des autres huiles grasses prennent d'autres colorations; ainsi l'huile d'arachide, l'huile de noix se colorent en jaune verdâtre; 3° deux jours après avoir fait le mélange de réactif et d'huile, les huiles d'olive comestibles ou de fabriques éprouvent un commencement de concrétion, laquelle va toujours en augmentant jusqu'à ce qu'elle soit complète, tandis que la majeure partie des autres huiles grasses ne se concrètent pas et que le petit nombre de celles qui éprouvent un commencement de concrétion n'arrivent jamais à une concrétion complète; 4° toutes les huiles d'olive, en se concrétant, absorbent peu à peu le réactif et acquièrent une coloration bleue qui s'étend presque à toute la masse, tandis que les huiles qui ne se concrètent pas n'acquièrent pas cette coloration et n'absorbent pas de réactif; 5° enfin, avec les huiles d'olive de toute nature, tant qu'il reste dans le tube du réactif, celui-ci est rouge plus ou moins foncé, tandis que le réactif non absorbé par les autres huiles devient bleu violacé ou violet.

Les phénomènes de concrétion des huiles d'olive, de l'absorption par elles du réactif, de leur coloration après l'absorption du réactif et enfin de la coloration que ce dernier acquiert au contact des huiles qui ne se concrètent pas, nous semblent motiver les explications scientifiques qui suivent.

La concrétion des huiles d'olive par le mélange d'acide chromique dilué et d'acide azotique concentré n'est due qu'à l'action de l'acide azotique sur les huiles, puisque, comme on l'a vu dans le premier tableau, l'acide chromique seul n'amène pas cette concrétion.

L'acide azotique Az O^3 , au contact des huiles, se décompose en décomposant ces corps gras; de cette mutuelle décomposition résultent : dégagement d'azote Az , production d'acide carbonique CO^2 et formation de produits moins oxygénés que l'acide azotique lui-même.

Avec les proportions d'acide azotique employées, les huiles

d'olive, à l'exclusion de la plupart des autres huiles grasses, au contact de l'hypoazotide Az O^{h} voient leur oléine $\text{C}^{18}\text{H}^{36}\text{O}^2$ se transformer en élaïdine et elles prennent alors une consistance solide. Pendant toute la durée de cette transformation, l'huile absorbe une partie du réactif, la partie non absorbée occupe le fond du tube et conserve sa couleur rouge primitive; mais l'huile étant devenue concrète et cette concrétion présentant une agglomération de petits grumeaux, par un phénomène de capillarité le réactif non absorbé est, pour ainsi dire, aspiré par l'huile et disparaît : c'est alors que l'on voit les huiles d'olive se colorer peu à peu en bleu.

Si l'on fait fondre cette masse bleue ou bleuâtre ainsi concrète, le réactif se sépare en entier de l'huile, celle-ci est alors incolore ou peu colorée, et le réactif apparaît avec une couleur bleue ou bleu violacé.

L'huile se trouvant ainsi débarrassée du liquide interposé entre ses molécules, se concrète de nouveau et prend une consistance beaucoup plus ferme que celle qu'elle avait avant la séparation du réactif.

La coloration acquise par le réactif au contact immédiat de l'huile devenue concrète, nous avait d'abord paru difficile à expliquer; pour y parvenir nous avons recouru à plusieurs hypothèses, mais l'expérience suivante nous a bientôt démontré la cause de cette coloration. En effet, en calcinant avec de la potasse le réactif ainsi coloré, nous avons obtenu pour produit final un sel jaune cristallisé en prismes à six faces, terminés par des pyramides hexaèdres, ayant une saveur amère, désagréable. En le chauffant, il est devenu rouge, mais il a jauni par le refroidissement; il est soluble dans deux fois son poids d'eau à $+15^{\circ}$ et presque complètement insoluble dans l'alcool. Sa dissolution a la réaction alcaline et bleuit le papier rouge de tournesol. Cette dissolution précipite en jaune les sels plombiques et en rouge foncé les sels argentiques; or comme ce sont là les caractères classiques du chromate de potasse KO CrO^3 nous avons été convaincu que le liquide bleu ou bleu violacé n'était autre chose que du nitrate de sesquioxyde de chrome $\text{Cr}^3\text{O}^3\text{Az O}^{\text{h}} + \text{HO}$. Du reste ce liquide avait tous les caractères d'un sel à base de sesquioxyde de chrome, et quant à la nature de l'acide elle

nous était suffisamment connue (1). Mais comment ce sel qui ne s'était pas formé tant que le liquide était resté isolé de l'huile au fond du tube, a-t-il pu se former aussitôt que le liquide a été au contact de l'huile concrétée ? Nous croyons qu'il s'est formé parce que l'acide chromique CrO_3 , rencontrant dans le corps gras concrété des produits oxygénés de l'azote avides d'oxygène, leur cède une portion de ce gaz, passe à l'état d'oxyde de chrome Cr_2O_3 qui se combine avec l'acide azotique non décomposé, ou peut-être avec l'acide azotique qui se forme de nouveau pour donner naissance à du nitrate de sesquioxyde de chrome.

Avec les huiles grasses qui ne se concrètent pas au contact du mélange d'acide chromique dilué et d'acide azotique concentré le phénomène est tout différent : l'huile ne se colore pas, et le réactif seul se colore en violet. L'explication de cette différence nous semble facile à donner. dans le premier cas l'acide chromique a été obligé de monter dans l'huile concrète pour trouver des composés oxygénés de l'azote avides d'oxygène, tandis que dans le second cas, comme il n'y a pas d'absorption, ces composés restent dans le fond du tube, en contact avec l'acide chromique, agissant sur lui par leur pouvoir désoxygénant et le ramènent à l'état de sesquioxyde de chrome qui immédiatement se combine avec l'acide azotique, pour donner naissance à du nitrate de sesquioxyde de chrome déjà cité.

Nous regrettons vivement de n'avoir pu présenter sous une forme plus rapide et plus attrayante ces phénomènes chimiques et les explications dont nous avons cru devoir les accompagner; mais, avant tout, nous avons voulu nous faire comprendre, heureux si la simplicité de l'expression a bien rendu la netteté de la pensée.

De ce qui précède, et c'est le résultat d'expériences répétées à l'infini, nous concluons :

1° Qu'un mélange de deux parties d'acide chromique au huitième et d'une partie d'acide azotique à 40°, à la dose de deux grammes, agité dans un tube à essai avec 8 grammes d'huile

(1) Nous avons trouvé la occasion de vérifier les observations faites par M. Loerel, au sujet des nitrates de chrome.

d'olive, non rance, quelle que soit sa provenance et sa qualité, ne détermine pas un dégagement de calorique, mais détermine, au bout de quarante-huit heures au plus, un commencement de concrétion.

2° Que cette concrétion devient en quelques jours complète, qu'elle est suivie de l'absorption entière du réactif par l'huile d'olive et de la coloration bleue de cette dernière.

3° Que les autres huiles grasses échappent pour la plupart à ces phénomènes.

4° Que toute huile d'olive qui ne les présente pas complètement doit être considérée comme étant de l'huile d'olive falsifiée.

Etudes et expériences sur le sorgho à sucre, considéré aux points de vue botanique, agricole, chimique, physiologique et industriel.

Par M. JOULIE.

Thèse couronnée par la Société de Pharmacie de Paris.

Analyse par M. DUCON.

Le sorgho à sucre, considéré à la fois comme plante saccharigène et fourragère, a pris dans ces dernières années une importance particulière, et les efforts persévérants de M. Hippolyte Leplay ont à la fin appelé l'attention des agriculteurs et des chimistes sur cette belle graminée, qui semble, à tant de titres, devoir prendre rang parmi les plus utiles de ses congénères; la canne fournissant le sucre dans les pays chauds, la betterave dans les pays froids, le sorgho pourrait être la plante à sucre des régions intermédiaires, du midi de la France et de l'Algérie particulièrement; c'est évidemment l'idée plus ou moins heureuse, selon le point de vue où l'on se place, qui a inspiré le remarquable travail de M. Joulie.

Désireux d'établir définitivement l'importance du sorgho, M. Joulie l'a étudié d'abord aux points de vue botanique, agricole et industriel; en suivant pas à pas, en quelque sorte, le développement de la matière sucrée dans le sorgho, l'auteur s'est trouvé conduit à étudier la constitution chimique du sucre de

canne, sa formation dans les plantes, et par suite à interpréter le rôle physiologique des matières sucrées dans les végétaux.

L'étude botanique, industrielle, et agricole du sorgho, forme la première partie de la thèse de M. Joulie.

La seconde partie renferme l'étude des matières sucrées; une troisième partie contient l'exposé des méthodes analytiques suivies pour l'obtention des résultats consignés dans les deux premières parties de la thèse.

Désigné d'abord par Linnée sous le nom d'*holcus saccharatus* et rattaché conséquemment au genre *holcus*, le sorgho à sucre fut réuni aux andropogon par Roxburgh, sous le nom d'*andropogon saccharatus*; puis séparé des andropogon par Persoon, il devint l'espèce la plus importante du genre *sorghum*, le *sorghum saccharatum*; comme il apparut en France presque en même temps, plusieurs variétés de cette plante, toutes désignées sous le nom d'imphys, M. Joulie a cru devoir établir avec soin les caractères de la variété qu'il a étudiée, et il a entrepris, dans ce but, son étude organogénique et organographique, qui pouvait seule lui permettre d'en donner une description précise et détaillée; tout ce qui, dans cette longue et consciencieuse étude, a rapport à l'inflorescence, à la disposition et à la composition des épillets du sorgho, est extrêmement remarquable, et constitue un travail qui ferait à lui seul une thèse fort intéressante.

Il résulte de cette étude botanique, que la variété du *sorghum saccharatum*, qui a été l'objet des recherches de M. Joulie, est le sorgho à glumes noires.

Dans l'étude qu'il a faite de cette variété de sorgho, au point de vue agricole, M. Joulie a surtout envisagé sa culture en vue des intérêts de l'industrie; la préparation du sol, les semis, les soins à donner aux jeunes plantes, la récolte du sorgho, sont décrits avec soin par M. Joulie, qui se trouve amené à conclure que la culture du sorgho est des plus faciles, et se demande alors si cette culture peut être profitable à l'industrie.

Pour résoudre cette question très-complexe, M. Joulie recherche d'abord le rendement des récoltes de sorgho, obtenu par divers agronomes, et compare ces rendements à ceux qu'il a obtenus lui-même, soit à Paris, soit à Valence, département de la Drôme; il obtient de ces diverses récoltes, un rendement

moyen de 50,000 kilogrammes de cannes de sorgho fraîches à l'hectare.

Or, 50,000 kilogr. de sorgho frais contiennent 36,365 kilogr. d'eau; il reste donc par hectare 13,635 kilogrammes de substance sèche; comme on obtient en même temps 5,000 kilogr. de graines, et 3,500 kilogr. de feuilles sèches, le rendement total par hectare de sorgho, est de 22,135 kilogrammes de matières sèches.

En rapprochant le rendement du sorgho, de celui des plantes de grande culture, fourni par M. Boussingault on trouve que :

| | Matières sèches. |
|--|------------------|
| La pomme de terre donne par hectare. | 3085 kilogs |
| Le blé. | 3408 |
| Le seigle. | 4487 |
| L'avoine. | 2247 |
| Les pois. | 3459 |
| Le trèfle. | 4029 |
| Les navets. | 716 |
| Les topinambours. | 1771 |
| La betterave. | 2215 |

En prenant un rendement de betteraves bien supérieur à celui obtenu par M. Boussingault, celui de 50,000 kilogr. par exemple, M. Joulié conclut que le sorgho produit trois fois plus de matière sèche que la betterave, abstraction faite il est vrai de la nature de la matière obtenue.

La seconde question à résoudre, pour avoir une idée nette, des bénéfices réels que peut donner la culture du sorgho, consiste dans l'évaluation des pertes que cette plante fait subir au sol.

D'après les analyses de M. Joulié, les 22,135 kilogrammes de matière sèche que fournit un hectare de sorgho, contiennent 261,209 grammes d'azote; le sorgho serait donc une plante très-épuisante en azote, puisqu'il faudrait, pour rendre au sol, la quantité d'azote enlevée par une récolte de sorgho, 63,044 kilogrammes de fumier de ferme; mais M. Joulié regarde le sorgho comme une de ces plantes qui, selon M. Ville, prennent à l'atmosphère une partie plus ou moins grande de l'azote dont elles ont besoin; le sorgho puiserait à cette source, d'après M. Joulié, les 2/3 de son azote, grâce au développement de ses parties vertes;

mais c'est là véritablement, une simple hypothèse, et nous regrettons d'autant plus de la rencontrer dans cette partie si importante de l'histoire du sorgho, que M. Joulié ne la justifie pas; et qu'après avoir donné comparativement les résultats obtenus avec la betterave, il conclut que la question n'est pas résolue; nous croyons en effet avec M. Joulié, qu'elle ne le sera que le jour, où l'on aura expérimentalement établi le minimum d'azote que le sol doit contenir pour que ces deux plantes prospèrent.

Après avoir longuement insisté sur l'importance des matières minérales dans la végétation, et sur la nécessité où l'on se trouve de rendre au sol tout ce qui lui a été enlevé par la récolte, M. Joulié expose les résultats des analyses qu'il a faites des cendres de la tige, des feuilles et de la graine de sorgho; il résulte de ces analyses, que les 22135 kilos de matière sèche produite par un hectare de sorgho, ont pris au sol et renferment :

| | | |
|---------------------------|---------|---------|
| Silice. | 435 kg. | 093 gr. |
| Acide sulfurique. | 33 | 335 |
| — phosphorique. | 110 | 881 |
| Chaux. | 131 | 841 |
| Magnésie. | 51 | 167 |
| Potasse. | 214 | 831 |

Le sorgho prend donc au sol beaucoup de matières minérales, mais si on le compare à la betterave, on trouve qu'il exige moins de potasse que celle-ci; en outre la betterave contient beaucoup de soude, et le sorgho ne renferme que de la potasse; or, si la silice, que le sorgho absorbe en si grande quantité, abonde dans la plupart des terrains, les alcalis au contraire y sont rares; et comme ils sont chers, il importe de cultiver des plantes qui donnent des produits abondants, sans exiger une grande quantité d'alcalis; à ce titre le sorgho serait bien supérieur à la betterave, mais il n'en resterait pas moins à l'égard des autres éléments minéraux du sol une plante très-épuisante; bien loin de s'arrêter devant ce fait, M. Joulié regarde l'agriculture, comme l'art de transformer en produits utiles et d'une valeur supérieure les matières inertes contenues dans le sol ou mélangées à celui-ci artificiellement; il en conclut naturellement que l'agriculteur doit rechercher les végétaux épuisants, instaurer

ments et produits à la fois de cette transformation ; reste une condition à remplir toutefois, c'est de fournir à la plante épuisante, par un système scientifique de culture, tous les matériaux dont elle a besoin, pour se développer ; on arriverait à ce résultat dans la culture du sorgho, dit M. Joulie, en ajoutant à l'exploitation agricole une distillerie, dans laquelle le sucre et les graines seraient transformées en alcool, pendant que la bagasse, les feuilles et les vinasses seraient converties en un engrais très-azoté ; on retirerait donc du sorgho de l'alcool, et on rendrait à la terre, tous les éléments qu'elle avait fournis, comme le disait déjà M. Leplay en 1858 ; il y a mieux : d'après M. Joulie, l'azote de la récolte étant plus considérable que celui que le sol avait cédé, la terre irait s'enrichissant en azote, de manière à pouvoir fournir, de temps en temps, une récolte très-azotée comme celle du froment ; mais ici l'auteur se laisse évidemment entraîner par l'hypothèse que nous considérons tout à l'heure comme dangereuse, et il abandonne, pour le domaine de la théorie, le terrain solide de l'expérience pure.

L'analyse de la tige du sorgho, au point de vue des matières sucrées qu'elle contient, a fourni à M. Joulie, des résultats très-intéressants.

On savait déjà, par les beaux travaux de M. Leplay, que le sorgho contient à la fois, du sucre cristallisable, et une substance sucrée susceptible de réduire le réactif cupropotassique ; cette substance pouvait être d'après M. Leplay, ou un sucre inactif, ou un mélange de deux glucoses, déviant l'un à droite, l'autre à gauche, de manière à pouvoir donner zéro au saccharimètre ; en examinant avec cet instrument, un jus de sorgho, M. Joulie obtint une déviation à droite de $47^{\circ},50$; or le sucre de canne ayant un pouvoir rotatoire à droite de $73^{\circ},8$, le sucre réducteur contenu dans ce jus a conséquemment un pouvoir rotatoire à gauche de $26^{\circ},31$; et comme le sucre interverti possède, à la même température ($19^{\circ},5$), un pouvoir égal à $-24,33$, M. Joulie se trouve autorisé à conclure, que le sucre réducteur contenu dans le jus de sorgho n'est autre chose que le mélange à parties égales de glucose et de lévulose qui constitue le sucre interverti ; en étudiant ensuite le jus des cannes de sorgho, de tout âge et de diverses provenances, M. Joulie

a établi que si le sucre réducteur de sorgho, possédait souvent un pouvoir rotatoire voisin de celui du sucre interverti, il n'en est pas toujours ainsi, et que ce pouvoir peut s'élever ou s'abaisser autour du point fixe que présente la rotation de ce dernier sucre ; c'est à ce point que M. Joulie a pu conclure de ses expériences, que le sucre réducteur du sorgho, est tantôt formé de sucre interverti, tantôt de glucose dextrogyre élevant le pouvoir rotatoire, tantôt enfin de glucose lévogyre, l'abaissant d'une quantité proportionnelle ; cela admis, l'auteur a pu facilement au moyen du saccharimètre, calculer les proportions de glucose et de lévulose, qui constituent le sucre réducteur d'un jus de sorgho quelconque ; il a donc conclu de ses expériences que le jus de sorgho contient un mélange à proportions variables de trois sucres différents.

| | |
|---|--------|
| 1° De sucre cristallisable à pouvoir rotatoire. . . | + 73,8 |
| 2° De glucose dextrogyre. | + 56 |
| 3° De glucose lévogyre ou lévulose. | — 108 |

La nature des matières sucrées du sorgho une fois déterminée, M. Joulie s'est occupé d'en chercher les quantités respectives.

Pour arriver à ce but, il a fait de nombreuses analyses de jus, provenant de tiges du sorgho, récoltées aux quatre âges principaux de leur existence.

Premier âge ; au moment où l'épi apparaît hors de la gaine.

Deuxième âge ; à la floraison.

Troisième âge ; au moment où la glume commence à rougir, et où la graine est laiteuse.

Quatrième âge ; à la maturité complète de la graine.

Déjà M. Leplay, dans sa belle étude chimique du sorgho, avait constaté et mis très-habilement en lumière deux faits importants ; le premier, c'est que la somme totale des matières sucrées augmente dans la tige du sorgho jusqu'à la maturité de la graine ; le second, c'est que la quantité de sucre cristallisable augmente de plus en plus dans le jus, à mesure que la semence se forme et mûrit ; à ce point qu'au saccharimètre, la déviation à droite accusée par le jus indique, dans ce liquide, presque toute la quantité de sucre qu'on peut y constater sans distinction d'espèces par la fermentation.

En répétant, variant sous diverses formes, étendant enfin les expériences de M. Leplay, M. Joulie a établi définitivement, que les matières sucrées allaient en augmentant dans le jus de sorgho jusqu'à la maturité de la graine ; il a déterminé, avec soin, les changements que l'âge de la plante amène dans la nature de ces sucres, et il a pu conclure de ses nombreuses analyses :

1° Que la somme des sucres va en augmentant dans le jus de sorgho, depuis l'apparition des épis jusqu'à la maturité de la graine.

2° Que l'augmentation porte exclusivement sur le sucre de canne.

3° Que le sucre réducteur reste stationnaire ou diminue.

La conséquence de tous ces faits, c'est qu'on ne doit évidemment faire la récolte du sorgho qu'à l'époque de la maturité des graines ; M. Joulie a démontré en effet qu'à mesure que le sorgho était plus mûr, la cristallisation du sucre de canne devenait plus facile ; peut-être a-t-il trop insisté sur la difficulté qu'oppose à cette cristallisation la présence du sucre réducteur, et a-t-il oublié le travail dans lequel MM. Dubrunfaut et Leplay ont établi que, dans les mélasses, ce sont les sels et non le sucre incristallisable qui s'opposent à la cristallisation.

Quant à la quantité absolue de sucre fournie par le sorgho, elle est d'après M. Joulie très-considérable ; un hectare de sorgho peut donner en effet :

4071 Kilos de sucre cristallisable

357 Kilos de sucre réducteur

lesquels convertis en alcool fournissent :

28 Hectolitres d'alcool absolu.

La betterave ne donne dans les mêmes conditions, que 1500 ou 1600 kilogrammes de sucre brut, ou 13 hectolitres d'alcool absolu.

Quant à l'extraction du sucre cristallisable du sorgho, restée très-difficile malgré les efforts de M. Leplay, elle n'a pas été tentée industriellement par M. Joulie ; celui-ci croit toutefois que cette extraction sera possible, à la condition de n'employer que des cannes de sorgho bien mûres, et de saturer et déféquer

le jus immédiatement, à froid; ses essais faits sur une petite échelle, lui ont même permis de conseiller la chaux, et mieux encore la magnésie et le sulfite de soude pour la saturation, et l'alcool pour la défécation des jus; en somme on pourra, d'après M. Joulie, joindre une sucrerie à toute exploitation agricole de sorgho, mais qu'on le sache bien, cette plante n'a donné jusqu'ici de bons résultats qu'à la distillation.

L'étude des semences du sorgho a fourni à M. Joulie l'occasion de quelques observations intéressantes.

On sait généralement qu'à leur maturité les semences du sorgho sont enveloppées de leurs bales et de leur glumes; M. Joulie voulant se rendre compte de la valeur de cette semence, la fit décoortiquer à l'usine de Noisiel et obtint ainsi à peu près le tiers de son poids d'un gruaux qui donne une belle farine d'un blanc rosé; les 5000 kilogrammes de graine que fournit un hectare de sorgho donnent effectivement 1579 kilogrammes de gruaux ou de farine.

Mise en contact avec l'eau bouillante la farine de sorgho donne une colle très-tenace.

Elle contient un peu plus de cellulose et un peu moins de fécule que la farine de blé, et sa richesse en azote est à peine inférieure à celle du froment d'Alsace.

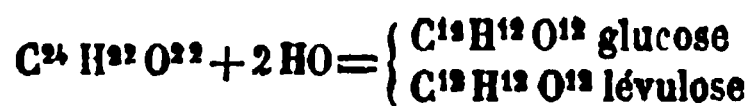
Employée seule, la farine de sorgho ne fournit qu'un pain lourd, massif, compacte, d'une teinte violacée, très-désagréable; il faudrait sans doute pour obtenir un pain acceptable, lui mélanger comme on le fait pour l'orge, le seigle, une certaine quantité de farine de blé; du reste la graine de sorgho, contenant 15/100 d'amidon, donne de 6 à 7/100 d'alcool, en laissant pour résidu un engrais très-riche en azote.

Quant à la sorghotine, ou matière colorante des glumes du sorgho, qui a été découverte par M. Sicard, M. Joulie est parvenu à l'isoler facilement, en traitant par l'alcool bouillant les glumes ramollies par le contact de l'acide sulfurique, étendu du cinquième de son volume d'eau; M. Joulie a obtenu ainsi un extrait alcoolique d'un rouge de sang, qu'il a fixé sur la laine et sur la soie, et qu'il n'a abandonné qu'à l'apparition des belles matières colorantes qui proviennent de goudrons de houille.

La constitution chimique du sucre de canne, et la recherche des moyens que la nature met en œuvre pour former ce principe immédiat, ont fourni à M. Joulie l'un des chapitres les plus intéressants de sa thèse.

Tout le monde connaît aujourd'hui le beau travail, dans lequel M. Dubrunfaut prouva que ce n'était pas, comme on le croyait jusqu'à lui, par une simple hydratation, mais plutôt par un véritable dédoublement, que le sucre de canne se transforme en sucre incristallisable; ce chimiste a établi en effet, que ce sucre incristallisable, est formé de deux sucres isomères, doués de pouvoirs rotatoires différents, le glucose ou sucre marmelonné, déviant à droite de $+56^\circ$, et le sucre liquide déviant à gauche de -106 ; c'est ce dernier sucre que M. Berthelot a désigné plus tard sous le nom de lévulose.

Chacun des deux sucres provenant du dédoublement du sucre de canne, contenant dans sa molécule 12 équivalents de carbone, le sucre de canne lui-même devait évidemment en renfermer 24, et son dédoublement s'exprimait alors par la formule suivante :



Le glucose et la lévulose existaient-ils dans la molécule de sucre, ou se sont-ils formés dans la dislocation produite dans cette molécule par l'action des acides ou des ferments?

M. Gélis, en obtenant par l'action directe d'une température de 160° sur le sucre de canne, un corps vitreux, soluble dans l'eau, contenant à la fois un sucre réducteur de la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, et un corps non fermentescible de la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$, M. Gélis, disons-nous, avait rendu probable la préexistence de deux sucres dans la molécule du sucre de canne.

M. Berthelot n'hésita pas à l'admettre, et il considéra le sucre de canne comme formé par la réunion de deux glucoses de rotation inverse avec élimination de 2 équivalents d'eau; s'appuyant sur l'analogie qui existe entre les fonctions chimiques de la glycérine et celle des glucoses, M. Berthelot regarda le fait signalé par M. Dubrunfaut comme une saponification par

l'eau, celui découvert par M. Gélis comme une saponification par la chaleur ; toutefois M. Berthelot n'a pas pu jusqu'ici réaliser son hypothèse, et opérer la synthèse du sucre de canne.

On admettait généralement, dans ces dernières années, que le sucre incristallisable des végétaux provient de la destruction du sucre de canne, et M. Buignet, dans son remarquable travail sur la composition des fruits, avait admis que le sucre de canne se formait tout d'abord dans les fruits, et que le sucre réducteur n'apparaissait qu'au moment où celui-ci commençait à s'altérer ; M. Joulie se trouve amené dans son travail, à adopter une idée tout-à-fait contraire, et il se rattache simplement à l'opinion de M. Berthelot ; il admet par suite que si les conditions de la synthèse du sucre de canne n'ont pas été réalisées jusqu'ici dans le laboratoire, la nature opère à chaque instant cette synthèse dans l'organisme des végétaux.

Qu'on se souvienne en effet, que dans le sorgho, le sucre réducteur diminue, à mesure qu'augmente la quantité du sucre cristallisable, pendant la maturation de la plante, et il sera facile d'admettre avec M. Joulie, que les deux sucres réducteurs se combinent en partie pour former du sucre cristallisable ; ce fait que l'auteur avait constaté dans ses nombreuses analyses du jus de sorgho, il l'a vu se reproduire dans le jus de betteraves ; celui-ci perd en effet, à mesure que la végétation avance, la petite quantité de sucre réducteur qu'il contenait pendant le jeune âge de la racine ; l'hypothèse de M. Berthelot se réalise donc, pour M. Joulie, sous l'influence des forces vitales, et il doit en être ainsi, suivant lui, dans tous les végétaux saccharigènes ; tout en tenant donc le plus grand compte des résultats annoncés par M. Buignet, M. Joulie les interprète à sa manière ; formulant son idée d'une façon précise, il admet que les sucres générateurs du sucre de canne proviennent, soit de la destruction des saccharides formés pendant la germination ou la maturation des fruits, soit de formation directe et de toutes pièces, pendant la végétation énergique, qui caractérise la vie foliacée des plantes ; le glucose et ses isomères représenteraient pour M. Joulie, la forme première de l'élément hydrocarboné des végétaux, et c'est de ceux-ci que dériveraient les glucosides de plus en plus complexes, sucre de canne, dextrine, amidon, cellulose, tan-

nins, etc., glucosides qui se formeraient ou se détruiraient, sous l'influence d'une végétation plus ou moins active; les matières sucrées auraient ainsi pour destination principale, la production de la fécule qui entoure l'embryon et régénère les glucoses générateurs pendant la germination, alors que la petite plante, trop faible encore, ne peut en fabriquer elle-même de toutes pièces.

Il n'est pas besoin d'insister ici pour montrer combien sont séduisantes les idées émises par M. Joulie sur la formation du sucre de canne; quoiqu'il ne soit pas absolument démontré que ce sucre se forme dans le sorgho aux dépens des sucres réducteurs; quoiqu'il puisse arriver un moment où le sucre de canne se forme de toutes pièces, alors qu'il ne se forme plus ni glucose ni lévulose; quoique les faits observés par M. Buignet protestent contre la genèse du sucre de canne, annoncée par M. Joulie, il ne nous répugne nullement d'accepter une théorie émise, et défendue avec une vigueur et une conviction si remarquables; quoi qu'il en soit d'ailleurs de ces idées, que de nouvelles expériences peuvent seules consacrer, la thèse de M. Joulie est un travail considérable, et il suffirait pour en avoir une idée à ce point de vue, de jeter un coup d'œil sur les méthodes employées par l'auteur : 1° pour la détermination de l'eau contenue dans les récoltes; 2° pour la détermination de l'azote contenu dans les tiges, les feuilles, les grains du sorgho; 3° pour la préparation des cendres des diverses parties de la plante, et leur analyse quantitative; 4° pour la préparation et la clarification du jus de sorgho mis en expérience; 5° pour l'analyse quantitative des matières sucrées contenues dans les mêmes jus; 6° pour l'application du saccharimètre à la détermination de leurs pouvoirs rotatoires; 7° enfin pour l'analyse immédiate de la farine du sorgho; on reste forcément convaincu, devant les procédés d'analyse si précis que M. Joulie a exposés dans la troisième partie de son travail, de l'exactitude des résultats qu'il a obtenus et annoncés; on applaudit dès lors à la persévérance de l'auteur, qui a su consacrer à l'étude botanique agricole, industrielle et chimique du sorgho huit années consécutives; M. Joulie s'est montré dans ces différentes recherches, expérimentateur habile, et nous sommes heureux de dire que son œuvre porte, à toutes

ses pages, la marque d'un esprit élevé, et le socau d'un travailleur, à la fois éclairé et consciencieux.

SOCIÉTÉS SAVANTES.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Analyse spectrale simplifiée,

Par M. l'abbé LABORDE.

.... En demandant à l'analyse beaucoup moins que ce qu'elle peut donner, j'en ai obtenu tout ce qu'il faut pour reconnaître facilement et promptement la plupart des métaux, et les radicaux d'un grand nombre de sels. Une machine d'induction ordinaire animée par un ou deux couples Bunsen, et un petit spectroscope de poche dans lequel je n'ai consulté que la partie la plus visible du spectre, m'ont suffi pour ces recherches. Je vais décrire les moyens qui, en permettant de se contenter d'aussi faibles ressources, mettent le procédé à la portée d'un plus grand nombre.

Condensateur variable. — Il se compose d'un carreau fulminant fixé verticalement; l'une des armatures est mobile; à l'aide d'une crémaillère et d'un pignon on peut la faire glisser le long de la surface du verre contre laquelle elle est pressée par des ressorts, jusqu'à ce que son bord inférieur corresponde au bord supérieur de l'autre armature; on peut ainsi augmenter ou diminuer progressivement les surfaces agissantes.

On n'obtiendrait pas un effet aussi régulier en éloignant et en rapprochant du verre l'armature mobile, car le condensateur produit presque subitement tout son effet au moment où l'armature s'applique sur le verre. Il est important que cet effet soit progressif, comme on le comprendra par les expériences suivantes. Je suppose que l'étincelle éclate entre deux fils d'argent : le spectroscope y fait voir deux raies principales qui suffisent pour caractériser ce métal; mais incertain sur la

place qu'elles occupent, un œil peu exercé ne saura pas y reconnaître l'argent. Si l'on introduit un condensateur ordinaire dans le courant induit, ces raies deviennent plus éclatantes; mais en même temps paraissent une foule d'autres raies étrangères à l'argent, tout aussi brillantes, et produites par l'air que l'étincelle traverse. Il en résulte une confusion au milieu de laquelle il est encore plus difficile de distinguer les raies caractéristiques du métal. Si alors on diminue l'étendue des surfaces agissantes, les raies de l'air deviennent moins nombreuses; elles perdent de leur éclat, et, à un moment donné, au lieu d'être un obstacle, elles deviennent des repères très-précieux. Comme elles occupent invariablement les mêmes places, et qu'on peut toujours leur donner la même apparence à l'aide du condensateur variable, l'œil qui s'y est habitué s'en sert pour reconnaître promptement et sans hésitation la véritable position des raies métalliques : cela est d'autant plus facile, que leur éclat diminue moins promptement que celui des raies de l'air.

On a cherché souvent à faire connaître un métal par la couleur de ses raies : c'est un moyen très-incertain, et, au lieu de consulter la couleur, si l'on assigne parfaitement la position, deux ou trois raies de première visibilité suffisent largement pour caractériser un métal. J'emploie cette expression de *première visibilité*, car dans l'analyse spectrale on peut distinguer pour chaque métal des raies de première, de seconde, de troisième visibilité, de même que dans chaque constellation on reconnaît des étoiles de première, de seconde, de troisième, etc., grandeur. Les raies de première visibilité paraissent ordinairement sans le secours du condensateur, et à mesure que l'on augmente les surfaces condensantes, les raies de seconde, de troisième visibilité se présentent successivement; on peut y avoir recours si l'on tient à un contrôle plus sévère. Pour distinguer plus facilement dans la description les raies produites par l'air, je les nommerai, en raison de leur forme un peu estompée, *bandes aériennes*. J'ai cru devoir fixer leur nombre à six dans la partie la plus visible du spectre de D à F de Fraünhofer.

On croira peut-être qu'il serait préférable d'avoir à sa dis-

position un condensateur à armatures fixes, dont les surfaces condensantes essayées d'avance feraient paraître de prime abord les six bandes aériennes; mais je ferai remarquer que l'étincelle a non-seulement une teinte différente, mais encore un pouvoir éclairant bien différent pour chacun des métaux.

Les six bandes aériennes ne paraissent pas toutes à la fois : la deuxième et la cinquième se montrent les premières, et lorsque la troisième plus faible que les autres commence à paraître, on s'en tient là pour fixer la position des raies de première visibilité. La raie D du sodium se voit dans presque toutes les expériences.

Juxtaposition des spectres. Contrôleur métallique. — Il est souvent important de comparer deux spectres différents en les mettant en regard l'un de l'autre. On a recours alors à deux sources de lumière différentes, et tout est disposé de telle sorte, que l'une des deux lumières passe par la moitié supérieure de la fente verticale du spectroscope, et l'autre par la moitié inférieure. J'ai trouvé un moyen plus facile à mettre en pratique; il est fondé sur une observation qui n'aura pas échappé à d'autres physiciens : quand on examine au spectroscope l'étincelle qui éclate entre deux métaux de même nature, on voit leurs raies traverser toute la largeur du spectre; en les observant attentivement, on s'aperçoit qu'elle sont plus brillantes vers les bords du spectre qu'au milieu. Si l'on diminue progressivement la force du courant, le milieu perd son éclat, les raies se disjoignent et n'existent plus que vers les bords : il est alors évident que chaque électrode fournit ses raies, et que l'on a sous les yeux deux spectres séparés et parallèles. Ces raies, qui, selon la force du courant ou l'étendue du condensateur, n'occupent que le quart, le tiers ou la moitié du spectre, se distinguent par là très-facilement des bandes aériennes qui toujours s'étendent uniformément d'un bord à l'autre, et il faut généralement s'entourer des conditions qui les fractionnent ainsi pour les étudier à son aise.

J'ai construit d'après ces données un petit instrument que je nomme *contrôleur métallique*, parce qu'il offre le moyen le plus certain de reconnaître la nature d'un métal. Il se compose d'un disque de cuivre sur le contour duquel on fixe le plus grand

nombre de métaux différents que l'on peut se procurer. Ces métaux doivent être à l'état de fils ou de petits lingots que l'on façonne aisément en aspirant le métal fondu par un petit tube de verre que l'on brise ensuite avec précaution. Ces métaux, placés parallèlement aux rayons, dépassent tous de la même longueur le contour du disque, qui présente l'aspect d'une roue dentée dont chaque dent serait formée d'un métal différent. Cette roue, placée verticalement, est montée sur un axe qui tourne à frottement, et qui est mis en relation avec l'un des fils induits; l'autre fil se termine par le métal inconnu, que l'on place au-dessous du contrôleur à la distance explosive; un mouvement de crémaillère permet de modifier à volonté cette distance. L'étincelle passant entre les deux métaux mis en regard présente dans le spectroscope leurs spectres juxtaposés. On fait tourner la roue jusqu'à ce que l'on rencontre un métal dont les raies correspondent à celles du métal inconnu; puis on augmente la surface du condenseur variable : les raies grandissent alors, elles se pénètrent, s'identifient, et, pour connaître le métal cherché, il suffit de lire sur le contrôleur le nom de celui qui lui est opposé. J'ose dire qu'aucun autre procédé n'offre un contrôle aussi certain.

Cet instrument est précieux pour certains alliages : en lui soumettant du laiton, par exemple, on a bientôt reconnu que le cuivre et le zinc sont les métaux qui présentent les raies correspondantes. Il offre aussi un excellent moyen d'étude lorsqu'on veut fixer dans sa mémoire la forme des différents spectres : on lui oppose alors un métal dont les raies soient peu sensibles, le platine par exemple, dont le spectre paraît à peu près continu; on fait passer à plusieurs reprises tous les métaux du contrôleur, et, après quelque temps d'exercice, on peut les nommer sans avoir recours à l'étiquette.

Certains métaux, comme le fer, le nickel, l'aluminium, exigent un courant plus fort pour montrer leurs raies : un moyen très-efficace pour les rendre visibles consiste à mettre un peu d'acide sur une petite lame de verre, l'acide chlorhydrique de préférence; on secoue le verre pour amincir la couche, et on l'applique sur l'extrémité du métal; cependant il faut en user avec circonspection, car le chlorure est parfois entraîné par l'é-

tincelle sur le métal opposé, qui donne alors pendant quelque temps des raies qui lui sont étrangères.

Le pôle négatif produit des raies plus intenses que le pôle positif; il est utile de pouvoir transmettre cet avantage à l'un ou à l'autre métal, et d'avoir un commutateur dans le courant de la pile.

La Note est terminée par l'indication des procédés employés par l'auteur pour soumettre à l'analyse spectrale un certain nombre de sels.

Les feuilles des plantes exhalent-elles de l'oxyde de carbone?

Par M. B. CORENWENDER.

J'ai imaginé un appareil bien simple qui permet de doser l'oxyde de carbone avec exactitude, même lorsqu'il ne s'en trouve qu'une faible proportion dans une masse d'air quelconque. Il consiste en quelques éprouvettes et un tube disposés convenablement à la suite les uns des autres, à travers lesquels on fait circuler, à l'aide d'un aspirateur, le gaz qu'on veut analyser.

L'air passe d'abord dans une ou deux éprouvettes renfermant de la potasse caustique qui le dépouille de tout l'acide carbonique qu'il peut contenir. Il traverse ensuite lentement un tube horizontal dans lequel on a placé des fragments de pierre ponce et de l'oxyde de cuivre. Ce tube est chauffé au rouge sombre.

Au contact de l'oxyde de cuivre, l'oxyde de carbone (ou d'autres gaz combustibles) se transforme en acide carbonique qu'on reçoit dans une éprouvette contenant de la baryte concentrée.

Je me suis assuré par des expériences spéciales qu'on retrouve dans le carbonate de baryte tout l'oxyde de carbone qui passe ainsi sur de l'oxyde de cuivre. Il faut avoir soin, bien entendu, de faire les corrections de pression et de température de gaz.

A l'aide de cet appareil, je suis arrivé à constater positivement.

1° Qu'il n'y a pas sensiblement d'oxyde de carbone ni d'autres gaz combustibles dans l'atmosphère ;

2° Que le fumier ou les engrais, en se putréfiant à l'air, n'en exhalent pas de traces ;

3° Qu'on n'en trouve pas davantage dans les produits gazeux qui émanent des fleurs même les plus odoriférantes ;

4° Que les feuilles des plantes n'expirent jamais de gaz combustibles ni pendant la nuit, ni pendant le jour, à l'ombre ou au soleil ;

5° Enfin que, lorsqu'on soumet un végétal à l'action du soleil, en présence d'une proportion notable d'acide carbonique, cet acide est absorbé avec rapidité, mais les feuilles n'expirent pas de traces d'oxyde de carbone.

Ces dernières expériences n'ont pas été faites sur des tronçons de végétaux mutilés. Elles ont eu lieu à la campagne, dans mon jardin, sur des plantes vivant à l'état normal, en pleine terre ou dans des pots à fleurs.

P. S. Mes recherches sur les feuilles confirment les résultats obtenus par MM. Boussingault et Cloëz, qui ont étudié le même sujet par une méthode différente de la mienne.

Voici la conclusion que M. Boussingault a tirée de ces recherches :

Les feuilles et même les branches des végétaux, en fonctionnant dans des conditions aussi semblables que possible aux conditions naturelles, émettent de l'oxygène qui ne présente pas d'indices de gaz combustible. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LVII, p. 413.)

De l'affinité de la caséine pour les acides, et des composés qui en résultent.

Par MM. E. MILLON et A. CONNAILLE.

Si l'on étend du lait frais de quatre volumes d'eau et qu'on le jette sur un filtre, celui-ci retient, sous forme de crème, une masse de globules divers, auxquels les dissolvants appropriés, alcool, éther ou sulfure de carbone, enlèvent toute la matière

grasse, en laissant pour résidu une matière blanche, lourde, farineuse et très-analogue à la caséine que l'acide acétique précipite dans le lait filtré. Ainsi, on retrouve sans peine dans le lait, à la faveur d'une simple filtration, deux caséines, l'une insoluble qui est maintenue à l'état de suspension, et l'autre soluble qui est précipitée à froid par les acides acétique, sulfurique, nitrique, phosphorique et oxalique.

Est-ce deux états isomériques d'une même substance? Ou bien faut-il admettre deux substances de composition différente? Le dosage de l'azote, dans l'une et l'autre matière, nous a fourni de suite une distinction importante : la caséine insoluble ne renfermait pas plus de 14,87 pour 100 d'azote, tandis que la soluble en contenait jusqu'à 17,18 pour 100.

Malgré cette grande disproportion dans l'azote constituant, une comparaison minutieuse des deux caséines dénotait entre elles beaucoup d'analogie. Bientôt nous avons soupçonné que la différence observée dans la quantité relative d'azote dépendait de la combinaison d'un même principe caséique avec des acides organiques divers, à équivalent plus ou moins lourd.

Si ce point de vue était fondé, la caséine, matière unique, s'unirait sans doute à la plupart des acides minéraux et organiques, et si toutes ces combinaisons étaient réellement bien définies, il ressortirait de leur examen une connaissance plus exacte de la caséine, de sa formule, de son équivalent et de son affinité.

La tendance de la caséine, ainsi que les autres matières albuminoïdes, à entraîner et à fixer, par voie d'adhérence, des matières tout à fait étrangères à leur constitution, nous aurait causé quelque défiance, si nous n'avions appris, en étudiant le lait, qu'on échappait facilement à cette difficulté ; il suffit d'agir toujours sur des acides dilués. En étendant le lait de quatre volumes d'eau, la matière minérale que la caséine ou l'albumine entraînent se réduisait à un poids minime et négligeable. En tout cas, il était peu probable que cette interposition se fit sentir à l'égard de chaque acide, proportionnellement au poids de son équivalent.

Les résultats de l'expérience ont été tellement décisifs, qu'il ne nous est plus permis de conserver sur ce point la moindre

incertitude; la caséine se combine de la manière la plus nette et la mieux définie aux acides minéraux et organiques de la nature la plus variée. Nous avons obtenu le chlorhydrate, le chloroplatinate, le sulfate, le chromate, le nitrate, le phosphate, l'arséniate et l'oxalate. Cette affinité s'exerce directement entre la caséine dissoute, à la faveur d'un alcali, et les acides étendus. Ces combinaisons sont généralement insolubles et leur existence se manifeste par la formation d'un coagulum caractéristique, indice du point de saturation. Comme ce coagulum se laverait difficilement sur un filtre, on le jette sur une toile assez serrée, on l'exprime, on le délaye dans l'eau à deux ou trois reprises, on le lave ensuite à l'alcool et finalement à l'éther. Les acides redissolvent le coagulum, lorsqu'ils sont employés en excès, et cette solubilité dans un excès d'acide s'exerce toujours à un degré plus ou moins prononcé. Les acides tartrique et citrique sont en tête des acides aptes à redissoudre le coagulum. Mais il y a aussi des acides qui ne précipitent pas la solution alcaline de caséine; de ce nombre sont l'acide prussique et le tannin.

L'acide, suivant son degré de concentration, peut tour à tour précipiter ou redissoudre la caséine, et l'on a de cette façon des solutions de caséine exemptes ou presque exemptes d'alcali. Nous signalerons ces particularités en étudiant les relations de la caséine avec les principaux acides.

L'acide combiné à la caséine n'obéit pas aux lois de double échange, comme il le ferait s'il était combiné aux alcaloïdes. La caséine est entraînée dans les précipités qui prennent naissance et forment des groupements complexes sur lesquels nous aurons à revenir.

L'action des acides libres sur les combinaisons acides de la caséine offre aussi quelque chose de particulier; l'acide libre, employé en excès, déplace l'acide combiné. Ainsi, que l'on dissolve la caséine sulfurique, phosphorique, oxalique ou arsénique dans un peu de soude et qu'on verse cette dissolution dans de l'acide nitrique dilué en excès, il se précipitera de la caséine nitrique, et l'on retrouvera dans la liqueur filtrée toutes les réactions des acides sulfurique, phosphorique, oxalique et arsénique. Inversement, si l'on fait tomber de la caséine nitrique dans de l'acide sulfurique en excès et si l'on filtre, on recon-

naître que la liqueur filtrée décolore énergiquement la solution d'indigo.

C'est en nous fondant sur ce déplacement réciproque des acides que nous avons retiré la caséine du lait et que nous l'avons combinée à divers acides.

Après avoir étendu le lait de quatre volumes d'eau, nous le précipitons dans l'acide acétique ; le coagulum est reçu dans une toile, exprimé, délayé dans l'eau à trois reprises, et chaque fois exprimé de nouveau dans la toile. On l'arrose ensuite avec de l'alcool, on retire l'alcool par filtration et l'on termine en introduisant le coagulum dans un digesteur avec de l'éther pur et anhydre. Lorsque la caséine est entièrement débarrassée des corps gras, on l'étale en couche mince et on la fait sécher à une température de $+ 40$ degrés à $+ 50$ degrés.

La caséine brute ainsi obtenue a la blancheur du lait ; elle est formée par deux caséines contenues dans le lait, l'une à l'état de suspension, l'autre à l'état de dissolution (1) ; on dissout ce mélange dans une solution faible de soude caustique, puis on fait tomber cette dissolution dans l'acide préalablement dilué auquel la caséine doit se combiner. Le coagulum obtenu est jeté sur une toile, exprimé, lavé à l'eau, puis à l'alcool et à l'éther ; il est ensuite redissous dans la soude, reprécipité par une nouvelle quantité du même acide, lavé successivement à l'eau, à l'alcool et à l'éther et séché. C'est alors seulement que nous procédons à l'analyse.

Dans le cours de ces manifestations, la caséine est sujette à retenir quelques millièmes de matière minérale provenant de la soude employée ; mais cette interposition minime, dont il est facile de tenir compte, affecte à peine le dosage du carbone et de l'hydrogène, et ne laisse aucun doute sur la composition élémentaire de la caséine.

(1) Le poids d'azote, 14,87 pour 100, contenu dans la caséine insoluble, s'accorde avec une combinaison d'acide caprylique, mais on peut supposer aussi un composé mixte dans lequel la caséine serait unie aux divers acides dérivés du beurre. Il est certain qu'on dégage de la caséine insoluble, notamment par l'action de l'acide phosphorique, une odeur infecte qui rappelle la sueur et la graisse rance. D'ailleurs, c'est là un point de l'histoire du lait et de la caséine que nous examinerons à part.

On prépare encore très-bien quelques composés caséiques sans passer par l'intermédiaire des alcalis; nous avons mis à profit pour cela la solubilité variable de la caséine dans quelques acides, suivant leur degré de dilution; tel est le cas des acides hydrochlorique et sulfurique. Mais comme ce n'est point là une méthode générale de préparation, nous n'y insistons pas en ce moment. Ce procédé sera décrit lorsque nous examinerons en détail la relation de la caséine avec les divers acides.

Nous aurions encore à signaler d'autres dispositions fort importantes qui s'observent dans les relations des acides avec la caséine; mais nous préférons dans cette première communication ne pas accumuler trop de faits et nous borner aux généralités précédentes. Elles s'appliquent à un groupe de combinaisons parfaitement définies qu'il nous reste à indiquer et dont la connaissance introduira d'abord dans l'histoire de la caséine une vue nouvelle et fondamentale.

Nous nous contenterons, pour abréger, de transcrire les principales formules :

Caséine hydrochlorique : $C^{108} H^{97} Az^{14} O^{29}, HCl$.

Caséine chloroplatinique : $C^{108} H^{97} Az^{14} O^{29}, Pt Cl^2$.

Caséine hydrochlorique et chloroplatinique : $C^{108} H^{97} Az^{14} O^{29}, HCl, PtCl^2$.

Caséine azotique : $C^{108} H^{97} Az^{14} O^{29}, AzO^3, 8 HO$. Elle perd 6 équivalents d'eau à 115 degrés, 7 équivalents à 130 degrés, et 8 équivalents à 160 degrés.

Caséine oxalique : $C^{108} H^{97} Az^{14} O^{29}, C^2 O^3, 5 HO$. Elle perd 3 équivalents d'eau à + 115 degrés, 4 équivalents à 130 degrés, et 5 équivalents à 150 degrés.

Caséine phosphorique : $C^{108} H^{97} Az^{14} O^{29}, Ph O^3, 4 HO$. Les 4 équivalents d'eau sont enlevés à 130 degrés.

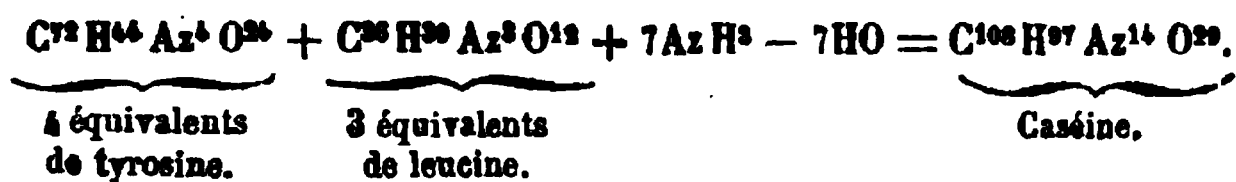
Caséine arsénique : $C^{108} H^{97} Az^{14} O^{29}, As O^3, 8 HO$. Les 8 équivalents d'eau sont enlevés à + 130 degrés.

Caséine sulfurique : $C^{108} H^{97} Az^{14} O^{29}, SO^3, 4 HO$. Elle perd 3 équivalents d'eau à + 130 degrés.

Caséine chromique : $C^{108} H^{97} Az^{14} O^{29}, Cr O^3, 8 HO$.

Ce qui donne un intérêt particulier à la composition organique de la caséine, c'est que les nombres que nous avons

adoptés se traduisent par de la *tyrosine* et de la *leucine*, qui se seraient unies à de l'ammoniaque en éliminant de l'eau :



En d'autres termes, la caséine serait une amide de tyrosine et de leucine.

Il est inutile de rappeler l'apparition incessante de la tyrosine et de la leucine dans les réactions qui détruisent la caséine; il serait préférable de démontrer que ce dédoublement se fait nettement et régulièrement par des réactifs appropriés; nous ne désespérons pas d'y parvenir.

Examen du titre hydrotimétrique que présente l'eau de la Seine sur ses deux rives, dans l'intérieur de Paris;

Par M. ROBINET.

On avait fait depuis longtemps la remarque que la Seine et la Marne, en traversant Paris, forment deux courants distincts et qui ne se confondent qu'à une assez grande distance; mais ce phénomène avait été peu étudié. Je l'ai examiné par les procédés de l'hydrotimétrie et j'ai obtenu les résultats suivants :

1° Les deux eaux traversent Paris sans se mélanger de manière à faire disparaître leurs caractères chimiques particuliers; en sorte qu'on retrouve à très-peu de chose près le titre hydrotimétrique de la Seine dans le courant de la rive gauche, et le titre de la Marne sur la rive droite. On peut constater jusqu'à 6 degrés hydrotimétriques de différence entre les deux courants.

2° Ce n'est qu'après avoir franchi le circuit ou coude formé par le fleuve devant Meudon et Sèvres, que les eaux sont suffisamment mélangées pour qu'on leur trouve le même titre à quelque place qu'on les puise.

3° En se plaçant sur la passerelle de Constantine, par exemple, et puisant de l'eau à différentes places, on voit le titre hydrotimétrique s'élever successivement du titre de l'eau de Seine pure, prise à Ivry, jusqu'au titre de la Marne pure,

recueillie à Charenton, c'est-à-dire l'une et l'autre en amont du confluent.

4° Prenant pour bases d'un calcul très-simple les titres hydrotimétriques de la Seine et de la Marne pures, et celui du mélange parfait des deux eaux, à Saint-Cloud par exemple, on peut en déduire dans quelles proportions les deux eaux concourent à la formation du fleuve en aval du confluent.

5° Examinant ensuite sur quels points du fleuve est puisée l'eau destinée aux services publics, je ferai remarquer que les anciennes machines du Pont-Neuf et du pont au Change, aujourd'hui disparues, étaient établies sur le courant de la rive droite, et que la pompe à feu de Chaillot puise elle-même dans ce courant; d'où l'on conclut nécessairement que l'eau distribuée jadis par ces machines, et celle qu'élève encore la machine de Chaillot, n'était et n'est autre que de l'eau de la Marne, mêlée d'une faible proportion d'eau de la Seine.

6° L'établissement des eaux clarifiées du quai des Célestins, qui prend son eau dans le petit bras de la rive droite, n'opère que sur de l'eau de la Marne presque pure.

L'épreuve hydrotimétrique appliquée à ces différentes eaux ne laisse aucun doute à cet égard.

Du reste, l'expérience, qui dure depuis si longtemps, de l'usage de cette eau, permet d'affirmer que l'eau de la Marne n'est pas moins bonne que celle de la Seine, et que c'est bien à tort qu'on voudrait s'appuyer sur des différences de quelques degrés hydrotimétriques, pour attribuer à l'une d'elles des qualités ou des défauts que n'aurait pas l'autre.

EXTRAIT DES ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

Sur la condensation des vapeurs à la surface des corps solides ; par M. MAGNUS.

Il résulte de nombreuses recherches exécutées par M. Magnus que les corps les plus différents, d'origine organique ou inorganique, comme la cire, la paraffine, le verre, le quartz, le mica, le gypse, les sels, les métaux polis ou dépolis ou même vernis,

condensent à leur surface la vapeur d'eau de l'air qui les entoure, et qui est avec eux en équilibre de température, en s'échauffant par cette condensation, et qu'une partie de cette humidité condensée s'évapore avec refroidissement, lorsque l'état hygrométrique de l'air ambiant vient à s'abaisser.

On obtiendrait des résultats tout semblables avec les vapeurs d'alcool, d'éther ou d'autres liquides.

On peut donc dire d'une manière générale que les vapeurs les plus diverses se condensent à la surface des corps solides dans des proportions suffisantes pour déterminer des variations sensibles de température. Il en résulte qu'à tout instant la surface des corps est recouverte d'une couche de vapeur condensée, qui s'accroît et qui diminue avec l'humidité de l'atmosphère. Cette couche de vapeur influe sans aucun doute sur un grand nombre de phénomènes.

M. Magnus décrit l'appareil dont il s'est servi dans ces expériences.

Mémoire sur les alcools thalliques ; par M. LAMY.

Lorsqu'on fait arriver un mélange d'air sec et de vapeurs alcooliques chaudes sur des feuilles de thallium, on donne naissance à de l'alcool thallique, de même qu'on obtient de l'alcool potassique en faisant réagir le potassium sur l'alcool. M. Lamy a donné à ce corps le nom d'*éthylthallique*.



Voici le procédé de préparation auquel il s'est arrêté après en avoir essayé d'autres. On met un excès d'alcool absolu dans un large vase à fond plat, sous le récipient d'une machine pneumatique, et au-dessus de ce liquide des feuilles très-minces de thallium soutenues par une toile métallique.

On fait le vide et l'on met le récipient en communication avec un sac plein d'oxygène par l'intermédiaire de tubes à potasse et à acide sulfurique. Sous l'influence d'une température de 20 à 25° le thallium se transforme rapidement en alcool thallique que l'on voit perler à la surface du métal, puis tomber au fond du vase, au-dessous de l'alcool.

Les expériences de M. Lamy prouvent suffisamment qu'il n'est pas facile d'arriver à une composition nettement définie et constante de l'alcool thallique. Cependant si l'on considère qu'il a obtenu un liquide qui ne se trouble pas à zéro, et qui ne brunit pas à 100°, on est porté à penser que ce corps, dont la densité a varié entre des limites restreintes voisines de 3,550, est celui qui a la composition $C^1 H^1 O$, TlO . Les analyses de l'auteur fortifient cette opinion.

L'alcool éthylthallique est le plus lourd des liquides connus après le mercure; c'est aussi celui qui est doué de la plus grande énergie de réfraction et de dispersion pour la lumière.

L'alcool thallique est soluble dans l'alcool absolu, dans la proportion d'un cinquième de son poids environ. La dissolution se trouble quand on commence à la chauffer, pour reprendre sa limpidité soit par une température plus élevée soit par le refroidissement. Elle dépose du protoxyde blanc hydraté, si l'alcool n'est pas anhydre. L'éther est le meilleur dissolvant de l'alcool thallique; s'il est pur et privé d'air, la solution reste limpide, mais s'il est impur, si c'est de l'éther ordinaire des pharmacies, fût-il même rectifié une ou deux fois, ce mélange devient opalescent, jaunâtre, souvent brun, puis on voit apparaître sur une foule de points, des centres de cristallisations rayonnées, qui ne sont autre chose que du protoxyde hydraté. Cette action est due à l'eau que renferme l'éther, et la coloration brune est produite par l'oxygène dissous également dans l'éther. Cette action de l'éther ordinaire sur l'alcool thallique est tellement sensible et caractéristique qu'elle pourrait, suivant M. Lamy, fournir un excellent moyen de reconnaître si un éther est pur et anhydre.

L'alcool thallique se congèle par un froid de 3° environ au-dessous de zéro. Mais si sa densité atteint 3,550, son point de congélation s'abaisse jusqu'à 12°.

Lorsqu'on chauffe l'alcool thallique de 160 à 200°, il laisse dégager un volume considérable d'un gaz non absorbable par la potasse, brûlant exactement comme de l'hydrogène pur et que deux analyses eudiométriques ont prouvé en effet être de l'hydrogène sensiblement pur. Si l'on opère dans un appareil distillatoire on trouve dans le tube condenseur de l'alcool ordi-

naire et des lames cristallines nacrées formées de carbonate de thallium. Le résidu, qui est fortement alcalin, renferme du carbonate et de l'acétate de thallium et du métal réduit.

L'alcool thallique est décomposé par l'humidité de l'air. Le potassium et le sodium déplacent le thallium. Le fer, le zinc, le plomb n'exercent aucune action semblable. Les acides sulfurique et chlorhydrique s'emparent de l'oxyde de thallium et donnent naissance à du sulfate et à du chlorure en dégageant l'alcool régénéré. Si l'on mêle sans précaution du sulfure de carbone avec l'alcool thallique la température s'élève considérablement, la masse est projetée et il se forme du sulfure noir. L'alcool thallique s'enflamme au contact d'une bougie allumée et brûle avec une flamme verte peu éclairante.

L'alcool amyalthallique $\left. \begin{matrix} C^{10} H^{11} \\ Tl \end{matrix} \right\} O^1$ se prépare en introduisant dans une cornue, en proportions équivalentes, de l'alcool éthylthallique et de l'alcool amylique pur et en soumettant le mélange à l'action de la chaleur. De 80 à 90°, l'alcool ordinaire distille; et lorsque le déplacement est à peu près complet, l'ébullition cesse; et la température s'élève graduellement. On la laisse monter jusqu'à 150°, afin d'assurer le départ de tout l'alcool amylique qui pourrait être en excès.

L'alcool amyalthallique est une huile pesante dont l'odeur rappelle celle de l'alcool qui lui a donné naissance. Sa densité est 2,465. Il est très-soluble dans l'alcool amylique mais peu dans l'alcool ordinaire, l'action de l'éther est la même que sur l'alcool éthylthallique. L'alcool amyalthallique brûle avec une flamme plus blanche, plus éclairante mais moins verte que son homologue. En général, les propriétés de l'alcool amyalthallique ressemblent beaucoup à celles de l'alcool éthylthallique.

L'alcool méthylthallique $\left. \begin{matrix} C^2 H^3 \\ Tl \end{matrix} \right\} O^1$ se prépare rapidement, en versant tout simplement un excès d'alcool méthylique pur sur l'un des deux alcools thalliques précédents. On agite le mélange et l'on voit aussitôt apparaître un corps blanc, un peu grenu, très-peu soluble dans l'esprit de bois; c'est l'alcool méthylthallique. On enlève promptement à l'alcool méthylthallique l'excès d'esprit de bois qu'il contient, en le pressant entre des doubles

de papier buvard chaud, et on achève de le dessécher sous le récipient de la machine pneumatique en présence de fragments de sodium pour absorber les vapeurs méthyliques.

L'alcool méthylthallique est un corps solide blanc, cinq fois plus lourd que l'eau et possédant, comme on pouvait le prévoir *à priori*, des propriétés semblables à celles des deux composés précédents.

L'existence de ces trois corps est un fait nouveau et important à ajouter à toutes les analogies que M. Lamy a le premier signalées pour rapprocher le thallium des métaux alcalins, contrairement à l'opinion de quelques savants anglais qui ont cru devoir l'en éloigner.

Action du chlore sur le méthyle; par M. SCHORLENNER.

On prépare le méthyle par l'électrolyse de l'acétate de potasse et, après l'avoir purifié par lavage avec la potasse et l'acide sulfurique concentré, on le mêle avec un égal volume de chlore. Le mélange, enfermé dans des flacons bien bouchés de 2 à 3 litres, est exposé à la lumière diffuse à une température de 5 degrés environ. La couleur du chlore disparaît assez rapidement et des gouttelettes incolores se condensent sur les parois des flacons et forment au bout de quelque temps un liquide incolore mobile, qui se volatilise en grande partie lorsque les flacons sont portés dans une chambre chaude. On les ouvre ensuite sous de l'eau chargée de chlorure de sodium et de soude caustique, pour l'absorption de l'acide chlorhydrique formé. Le gaz restant, déplacé par une solution chaude de chlorure de sodium, est condensé dans un petit récipient entouré d'un mélange réfrigérant. Le liquide obtenu est distillé; l'ébullition commence à + 11 degrés et à 30 degrés les $\frac{2}{3}$ ont passé. On obtient en même temps quelques grammes d'un liquide mobile incolore bouillant entre 11 et 13 degrés et présentant les propriétés, la composition et la densité de vapeur du chlorure d'éthyle.

On retire aussi du chlorure d'éthyle chloré, C_2H_5Cl , des produits passant au-dessus de 30 degrés.

Sur une nouvelle classe de combinaisons organiques sulfurées;
par M. VON OESELE.

Le monosulfure d'éthyle et l'iodure d'éthyle réagissent très-lentement l'un sur l'autre à la température ordinaire. Mais lorsqu'on chauffe un mélange de quantités équivalentes des deux corps, pendant quelques heures, avec une petite quantité d'eau, dans une cornue à laquelle est adapté un réfrigérant ascendant, le mélange prend une teinte de plus en plus foncée et finit par se solidifier en une masse cristalline. On exprime ces cristaux et on les purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau chaude. Ils renferment $C^2 H^4 S^2 I$, et résultent de la combinaison d'une molécule d'iodure d'éthyle et d'une molécule de sulfure d'éthyle.

Cette combinaison se comporte comme l'iodure d'un radical $(C^2 H^4)^2 S^2$, que l'auteur nomme *triéthylsulfine*. L'iodure de triéthylsulfine se forme également lorsqu'on distille un mélange d'une solution alcoolique de monosulfure de potassium avec un excès d'iodure d'éthyle. Le liquide distillé étant mélangé avec de l'eau il se forme trois couches : la supérieure est du monosulfure d'éthyle, la moyenne est aqueuse, l'inférieure est du sulfure d'éthyle tenant en dissolution de l'iodure d'éthyle. Par le repos il se forme dans cette dernière une cristallisation abondante d'iodure de triéthylsulfine.

Ce composé cristallise en lamelles incolores et inodores. Par des cristallisations répétées il se décolore partiellement en iodure d'éthyle et en sulfure d'éthyle. Il a une saveur désagréable ; il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans le chloroforme ; il est insoluble dans l'éther. Lorsqu'on mêle sa solution aqueuse avec une solution également aqueuse de nitrate d'argent, il se précipite de l'iodure d'argent et il se forme du nitrate d'oxyde de triéthylsulfine.

Si l'on décompose par l'oxyde d'argent la solution d'iodure de triéthylsulfine on obtient de l'iodure d'argent et de l'hydrate d'oxyde de triéthylsulfine. La solution de cet oxyde est très-alcaline et précipite les sels métalliques comme la potasse. La triéthylsulfine se combine avec les acides et forme des sels.

de papier buvard chaud, et on achève de le dessécher sous le récipient de la machine pneumatique en présence de fragments de sodium pour absorber les vapeurs méthyliques.

L'alcool méthylthallique est un corps solide blanc, cinq fois plus lourd que l'eau et possédant, comme on pouvait le prévoir *à priori*, des propriétés semblables à celles des deux composés précédents.

L'existence de ces trois corps est un fait nouveau et important à ajouter à toutes les analogies que M. Lamy a le premier signalées pour rapprocher le thallium des métaux alcalins, contrairement à l'opinion de quelques savants anglais qui ont cru devoir l'en éloigner.

Action du chlore sur le méthyle; par M. SCHORLENNER.

On prépare le méthyle par l'électrolyse de l'acétate de potasse et, après l'avoir purifié par lavage avec la potasse et l'acide sulfurique concentré, on le mêle avec un égal volume de chlore. Le mélange, enfermé dans des flacons bien bouchés de 2 à 3 litres, est exposé à la lumière diffuse à une température de 5 degrés environ. La couleur du chlore disparaît assez rapidement et des gouttelettes incolores se condensent sur les parois des flacons et forment au bout de quelque temps un liquide incolore mobile, qui se volatilise en grande partie lorsque les flacons sont portés dans une chambre chaude. On les ouvre ensuite sous de l'eau chargée de chlorure de sodium et de soude caustique, pour l'absorption de l'acide chlorhydrique formé. Le gaz restant, déplacé par une solution chaude de chlorure de sodium, est condensé dans un petit récipient entouré d'un mélange réfrigérant. Le liquide obtenu est distillé; l'ébullition commence à + 11 degrés et à 30 degrés les $\frac{2}{3}$ ont passé. On obtient en même temps quelques grammes d'un liquide mobile incolore bouillant entre 11 et 13 degrés et présentant les propriétés, la composition et la densité de vapeur du chlorure d'éthyle.

On retire aussi du chlorure d'éthyle chloré, $C_2H_5Cl_2$, des produits passant au-dessus de 30 degrés.

Sur une nouvelle classe de combinaisons organiques sulfurées;
par M. VON OESELE.

Le monosulfure d'éthyle et l'iodure d'éthyle réagissent très-lentement l'un sur l'autre à la température ordinaire. Mais lorsqu'on chauffe un mélange de quantités équivalentes des deux corps, pendant quelques heures, avec une petite quantité d'eau, dans une cornue à laquelle est adapté un réfrigérant ascendant, le mélange prend une teinte de plus en plus foncée et finit par se solidifier en une masse cristalline. On exprime ces cristaux et on les purifie par une nouvelle cristallisation dans l'eau chaude. Ils renferment $C^2 H^5 S^2 I$, et résultent de la combinaison d'une molécule d'iodure d'éthyle et d'une molécule de sulfure d'éthyle.

Cette combinaison se comporte comme l'iodure d'un radical $(C^2 H^5)^2 S^2$, que l'auteur nomme *triéthylsulfine*. L'iodure de triéthylsulfine se forme également lorsqu'on distille un mélange d'une solution alcoolique de monosulfure de potassium avec un excès d'iodure d'éthyle. Le liquide distillé étant mélangé avec de l'eau il se forme trois couches : la supérieure est du monosulfure d'éthyle, la moyenne est aqueuse, l'inférieure est du sulfure d'éthyle tenant en dissolution de l'iodure d'éthyle. Par le repos il se forme dans cette dernière une cristallisation abondante d'iodure de triéthylsulfine.

Ce composé cristallise en lamelles incolores et inodores. Par des cristallisations répétées il se décolore partiellement en iodure d'éthyle et en sulfure d'éthyle. Il a une saveur désagréable ; il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans le chloroforme ; il est insoluble dans l'éther. Lorsqu'on mêle sa solution aqueuse avec une solution également aqueuse de nitrate d'argent, il se précipite de l'iodure d'argent et il se forme du nitrate d'oxyde de triéthylsulfine.

Si l'on décompose par l'oxyde d'argent la solution d'iodure de triéthylsulfine on obtient de l'iodure d'argent et de l'hydrate d'oxyde de triéthylsulfine. La solution de cet oxyde est très-alcaline et précipite les sels métalliques comme la potasse. La triéthylsulfine se combine avec les acides et forme des sels.

Sur les combinaisons des ammoniums métalliques ; par M. WEYL.

M. Weyl a combiné l'ammoniaque avec l'oxyde de mercure à une basse température et sous forte pression, et a obtenu ainsi une base ammoniomercurique renfermant 4 équivalents de mercure et 1 équivalent d'ammoniaque, analogue à la base ammoniomercurique de M. Millon. Préparée à l'abri de la lumière cette base est jaune. Exposée à l'air elle en attire rapidement l'acide carbonique, mais perd aussi de l'ammoniaque.

Chauffée brusquement sur une lame de platine, elle brunit, puis détone avec violence ; en chauffant cette base à 100° dans un courant de gaz ammoniac sec, on lui enlève 3 équivalents d'eau et on la convertit en



Ce dernier oxyde est brun, se décompose à la lumière et dégage de l'ammoniaque au contact de l'air humide. Il se décompose avec explosion.

L'auteur a obtenu un ammonium métallique Az H^{K} , en faisant réagir l'ammoniaque sur le potassium sous pression. Pour cela il s'est servi d'un tube de Faraday recourbé. Il a introduit dans l'une des branches des morceaux de potassium, puis dans l'autre du chlorure d'argent saturé de gaz ammoniac. Il a fermé ensuite à la lampe l'extrémité du tube et a plongé le coude renfermant le chlorure d'argent dans un bain de chlorure de calcium. En élevant peu à peu la température de ce dernier jusqu'au point d'ébullition, il a vu se gonfler les morceaux de potassium, de petits globules brillants sortir de la masse du métal, le couvrir tout entier, prendre enfin une teinte bronzée, en même temps que le tout se liquéfiait. La formation de ce métal liquide donne lieu à un dégagement de chaleur. Il convient donc de plonger dans de l'eau froide la branche qui renferme le potassium.

Lorsque la réaction est terminée, si on laisse refroidir le coude qui renferme le chlorure d'argent, la combinaison de potassium et d'ammoniaque se décompose en ses éléments constitutifs, et cette décomposition est terminée dans l'espace d'un jour.

Le sodium se comporte comme le potassium. Les ammoniums métalliques peuvent s'amalgamer avec le mercure.

Les amalgames forment une masse homogène, présentant l'éclat métallique et la couleur rougeâtre d'un bronze riche en cuivre, là où ils revêtent la paroi intérieure du tube.

P.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Procédé pour rechercher et doser l'arsenic dans le sous-nitrate de bismuth; par M. GLÉNARD.

Le sous-nitrate de bismuth que livrent à la pharmacie les fabriques de produits chimiques est souvent arsenical. La présence de l'arsenic, même en très-minime proportion, dans un médicament employé quelquefois à très-haute dose, est un fait grave et dont il peut résulter de sérieux inconvénients et même des dangers : il importe donc, avant d'accorder sa confiance à un sous-nitrate de bismuth, avant de le livrer à la consommation, qu'il soit essayé avec soin, et que sa pureté ait été rigoureusement constatée.

Le mode d'essai que l'on suit habituellement consiste dans l'appareil de Marsh, qui permet de déceler les plus faibles traces d'arsenic; mais ce procédé exige du temps, un outillage, une certaine habitude de manipulation. Il en résulte que le plus souvent le sous-nitrate de bismuth n'est pas essayé, et que le pharmacien s'expose et expose ses clients aux graves conséquences qui peuvent résulter de la vente ou de l'emploi d'un médicament de mauvaise qualité.

La méthode que M. Glénard propose pour l'examen du sous-nitrate de bismuth peut se diviser en deux parties : 1° essai qualitatif ; 2° essai qualitatif et quantitatif à la fois.

1° *Essai qualitatif.* — Ce mode d'essai est basé sur ce fait que, quand on calcine un composé arsenical avec une petite quantité d'acétate de potasse ou de soude, il se dégage une odeur détestable de kakodyle, odeur parfaitement reconnaissable quand on

l'a sentie une fois et tout à fait caractéristique. Voici comment il faut opérer pour la dégager d'un bismuth arsenical : sur la pointe d'un couteau de platine, ou sur un fragment de capsule, ou encore dans un petit tube fermé par un bout, on place une très-petite pincée de sous-nitrate en poudre, on calcine sur une lampe pour chasser l'acide nitrique ; puis on ajoute sur la poudre même un peu d'acétate de potasse ou de soude (un morceau de la grosseur d'une forte tête d'épingle) ; puis on chauffe de nouveau modérément, et l'on flaire de temps en temps. Pour peu que le sous-nitrate contienne de l'arsenic, on le reconnaît à l'odeur qui se dégage, odeur alliagée bien marquée. S'il n'en contient pas, on ne sent que l'odeur piquante provenant de la décomposition de l'acétate. Cet essai révèle les plus faibles traces d'arsenic et n'exige que deux ou trois minutes.

2° *Essai quantitatif.* — Quand, par l'épreuve précédente, on a constaté l'existence de l'arsenic dans le sous-nitrate de bismuth examiné, on veut se rendre compte de la quantité de métalloïde qui y est contenu, on y arrive très-facilement et très-promptement par le procédé suivant, qui n'est que l'application de ce fait bien connu que l'acide arsénieux, chauffé au contact de l'acide chlorhydrique, se transforme en chlorure d'arsenic volatil lequel, s'échappant avec le gaz chlorhydrique, peut être conduit et condensé dans de l'eau, d'où, à l'aide de certains agents, il est facile ensuite de le retirer et de le peser. Voici le mode opératoire.

Calcinez 5 à 10 grammes de sous-nitrate dans un petit têt en terre ou dans une capsule pour bien chasser l'acide nitrique et transformer l'arséniate en arsénite. Il faut éviter de faire fondre l'oxyde restant. Si l'on a pesé la capsule avec son contenu, on peut, en la pesant de nouveau après la calcination, constater la perte en eau et en acide qu'a éprouvée le sel ; c'est un renseignement qui peut avoir son utilité.

Le produit de la calcination est mélangé et trituré dans un petit mortier avec la moitié de son poids de sel marin fortement calciné ou même fondu. Le mélange est introduit dans une petite cornue tubulée bien sèche. La tubulure est fermée à l'aide d'un bouchon qui porte un entonnoir à robinet, ou un tube en S, ou bien un tube simplement effilé, et par lequel on peut

introduire de l'acide sulfurique. Le col de la cornue, à l'aide d'un caoutchouc ou d'un tube en verre, s'adapte avec un tube en forme d'U dans lequel on a mis de l'eau distillée, quelques centimètres cubes seulement, de telle sorte que, lorsque le dégagement de gaz a cessé, le liquide ne puisse remonter par absorption dans la cornue.

L'appareil ainsi monté, on introduit de l'acide sulfurique concentré dans la cornue, quelques gouttes d'abord. Il n'est pas besoin de dire que cet acide doit être pur et absolument exempt d'arsenic. Le gaz chlorhydrique se dégage immédiatement et va se condenser dans l'eau du tube; on ajoute de nouvelles portions d'acide, et on laisse la réaction s'opérer d'abord à froid, puis on chauffe doucement jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique.

Cela fait, on prend le liquide du tube en U, on le transvase dans une petite éprouvette à pied; on y ajoute son volume d'eau distillée, et l'on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique, de manière à le sursaturer de gaz.

Si le bismuth essayé est arsenical, ce liquide, sous l'influence de l'acide sulfhydrique, ne tarde pas à se troubler et à fournir un précipité jaune de sulfure d'arsenic. On laisse déposer, puis on recueille sur un petit filtre taré; on lave, on sèche à 100 degrés, et l'on pèse. La différence de poids indique la quantité de sulfure d'arsenic, et par suite d'acide arsénieux ou arsénique provenant de la quantité de sous-nitrate soumise à l'analyse.

Cette opération, comme on peut en juger, est très-simple et n'exige ni beaucoup de temps ni une habileté exceptionnelle; elle confirme et précise à la fois les indications fournies par l'essai au moyen de l'acétate de potasse ou de soude.

Sur la préparation du ferricyanure d'ammonium;
par M. C. SCHALLER.

Pour préparer ce sel, on dissout dans 10 litres d'eau 8 kilogrammes de cyanure rouge et 4^k,850 de sulfate d'ammoniaque. Après avoir élevé l'eau à l'ébullition et avoir fait bouillir le mélange pendant une heure, on laisse refroidir le liquide; le sul-

fate de potasse formé se dépose en grande partie, et les eaux mères retiennent le ferricyanure d'ammonium.

Par des cristallisations successives des eaux mères, M. Schaller a obtenu environ 6 kilogrammes de ferricyanure d'ammonium cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques et 5^k,57 de sulfate de potasse. Comme les dissolutions de ce sel se décomposent lorsqu'on les fait bouillir, il convient d'évaporer le liquide à une température modérée.

100 parties d'eau dissolvent à la température ordinaire 55 parties de sel. Une solution saturée et marquant 20° B. renferme 55 pour 100 de sel.

M. Schaller a obtenu le même composé en faisant réagir le chlorure de chaux sur le bleu de Prusse ordinaire et en décomposant le ferricyanure de calcium produit par le sulfate d'ammoniaque. (*Répert. de pharm.*)

Moyen pour déceler de minimes quantités d'alcool dans les liquides; par M. E. CARSTANJEN.

Le liquide à examiner est introduit dans un petit matras, on y ajoute un peu de noir de platine, on agite avec soin et l'on chauffe doucement à une température qui ne dépasse pas 35 à 40° C. On verse ensuite dans la liqueur filtrée quelques gouttes de lessive de potasse caustique, et l'on évapore au bain-marie dans une petite capsule. Le résidu est chauffé avec un peu d'acide arsénieux dans un matras en verre, et l'odeur bien connue du cacodyle se développe immédiatement lorsqu'il existe la plus minime quantité d'alcool dans le liquide examiné.

10 gouttes d'alcool dans un litre d'eau se reconnaissent facilement par cette méthode. (*Journ. de chimie méd.*)

Élixir antiasthmaticque d'Aubrée; par M. le profes. TROUSSEAU.

| | |
|-----------------------------------|---------|
| Racine de polygala. | 2 gr. |
| Faites bouillir dans eau. | 125 gr. |

Pour réduire à 60 grammes.

Passez la décoction à travers une étamine, et ajoutez :

| | |
|--|--------|
| Iodure de potassium. | 15 gr. |
| Sirop d'opium. | 120 — |
| Eau-de-vie. | 60 — |
| Teinture de cochenille pour colorer. | Q. S. |

Le malade doit prendre chaque jour trois cuillerées à bouche de cet élixir, le matin à jeun, dans le milieu du jour et le soir, jusqu'à cessation de l'asthme.

M. Aubrée prescrit comme condition indispensable de donner après chaque cuillerée une pastille de chocolat qui aurait pour effet de neutraliser l'action irritante de l'iodure de potassium sur l'estomac. Ce médicament, en effet, n'est pas supporté par toutes les personnes qui le prennent; ce qui ne doit pas étonner, puisque par jour le malade prend environ 3 grammes d'iodure de potassium et 4 centigrammes d'extrait d'opium.

M. le professeur Trousseau a modifié cette formule de la manière suivante :

| | |
|------------------------------|--------|
| Iodure de potassium. | 10 gr. |
| Eau distillée. | 200 — |
| F. S. A. | |

Il fait prendre cette solution chaque jour, une cuillerée à café après le dîner, et il assure que dans un grand nombre de cas il a obtenu des succès qu'aucune autre médication ne lui avait donnés. Mais il a vu aussi dans plusieurs circonstances le médicament non-seulement échouer, mais encore aggraver très-notablement les accidents. (*Bull. de therap.*)

Liqueur de bismuth.

Sous ce nom, on désigne une solution d'oxyde de bismuth dans le citrate neutre d'ammoniaque; 4 grammes de cette liqueur renferment environ 70 milligrammes d'oxyde de bismuth. Elle jouit à Londres d'une certaine réputation, et on l'emploie dans les mêmes cas que le sous-nitrate. (*Union pharm.*)

Marmelade de musculine.

La viande crue est quelquefois prescrite dans certaines diarrhées, d'après la méthode du docteur Weisse, de saint-Petersbourg. Cette médication est employée à l'hôpital des Enfants malades de Paris. Voici la formule donnée par M. Reveil :

| | |
|--------------------------------|---------|
| Filet de bœuf cru. | 100 gr. |
| Sucre en poudre. | 20 — |
| Chlorure de sodium. | 1,50 |
| Chlorure de potassium. | 0,50 |
| Poudre noir en poudre. | 0,20 |

On enlève avec soin les aponévroses et toute la matière grasse ; on hache menu ; on pile dans un mortier en bois, et l'on ajoute les poudres.

Ce mélange est administré par cuillerée à café dans la journée. On peut remplacer la viande de bœuf par celle de veau, de poulet ou de poisson.

M. Reveil donne encore une formule pour un *sirop de musculine*.

| | |
|---|--------|
| Muscles de veau lavés, dégraissés et hachés menu. . | 100,00 |
| Eau. | 500,00 |
| Acide chlorhydrique pur. | 0,50 |
| Chlorure de sodium. | 0,50 |
| — de potassium. | 0,50 |

Mêlez et agitez de temps en temps. Après douze heures de contact, passez, filtrez, et faites dissoudre à la température de 35 à 40 degrés, après avoir ajouté la quantité d'eau nécessaire pour compléter 500 grammes de liquide, 1,000 grammes de sucre.

M. Guichon, de Lyon, prépare des pastilles de musculine avec du filet de bœuf desséché. Chaque pastille renferme environ 3 grammes de viande ; le goût de la viande est complètement dissimulé, et les enfants prennent ces pastilles sans répugnance.

Les pastilles de musculine se conservent longtemps sans subir d'altération. (*Journ. de chimie méd.*)

Examen chimique d'une tumeur extraite de la paupière supérieure; par M. GOBLEY.

M. Gobet, docteur en médecine à Jeancourt (Aisne), a extrait de la paupière supérieure de l'œil gauche, chez une femme âgée de soixante-cinq ans, une tumeur enkystée du volume d'un gros pois.

Avant de l'enlever, M. le docteur Gobet avait essayé d'en opérer le dessèchement par des applications quotidiennes de perchlorure de fer, et, n'ayant pu arriver à la faire disparaître, il eut recours à l'opération.

Cette tumeur, regardée par M. Gobet comme étant de nature grasseuse, m'a été remise par mon savant collègue, M. Robinet, avec prière d'en faire l'analyse.

Elle était plongée dans de l'alcool, présentait une couleur grisâtre et, comme nous venons de le dire, le volume d'un gros pois. Après avoir été essuyée avec beaucoup de soin dans du papier à filtrer, elle pesait 50 centigrammes.

L'analyse m'a démontré qu'elle ne contenait pas de matière grasse fixe. Elle renfermait en effet, outre l'eau et du tissu cellulaire, de l'acide oléique, de l'acide margarique, et surtout de la cholestérine. Les résultats que j'ai obtenus permettent de la considérer comme formée, sur 100 parties, de :

| | |
|--|-------|
| Eau. | 78 |
| Tissu cellulaire. | 20 |
| Acides gras (acides oléique et margarique) cholestérine. . . . | 2 |
| | <hr/> |
| | 100 |

La personne à laquelle cette tumeur avait été enlevée était lessiveuse, et par conséquent exposée continuellement à la vapeur des dissolutions de soude et de potasse. M. le docteur Gobet est porté à croire qu'elles peuvent avoir été pour quelque chose dans son développement.

T. G.

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL

*De la séance de la Société de pharmacie de Paris,
du 1^{er} février 1865.*

Présidence de M. ROBNET.

Le procès-verbal de la séance précédente est lu et adopté.

La correspondance manuscrite se compose :

1° D'une lettre de M. Boudier, pharmacien à Montmorency, lauréat de l'académie de médecine, qui sollicite de la Société le titre de membre correspondant. 2° d'une lettre de M. Meurein président de la Société des pharmaciens du nord de la France, qui fait connaître que cette société a approuvé en tous points le rapport de la société de Paris sur les modifications à introduire dans la loi de germinal an XI, concernant la législation pharmaceutique. M. Meurein ajoute que la société du Nord a voté à l'unanimité des remerciements à la commission qui a rédigé ce rapport, et dont M. Boudet a été l'organe. 3° D'une note de M. Stanislas Martin relative au café dit *rio neunnez* et aux graines du *myroxylon toluiferum*. M. Stanislas Martin fait hommage à la Société, de la part de M. Parisel, d'un exemplaire de l'année pharmaceutique.

La correspondance imprimée comprend :

1° Cinq numéros du *restaurador farmaceutico*; 2° le Journal des connaissances médicales; 3° trois numéros de la Gazette médicale d'Orient; 4° le Compte rendu des travaux de l'arrondissement de Gannat; 5° le Journal de chimie et de pharmacie; 6° le Journal de pharmacie de Lisbonne; 7° le Compte rendu du cercle pharmaceutique de la Marne; 8° la Revue pharmaceutique de la république argentine; 9° le Bulletin de la société médicale du Panthéon; 10° le Journal de chimie médicale; 11° le Journal de pharmacie de Philadelphie; 12° le Bulletin de la société de pharmacie de Bruxelles; 13° la Revue pharmaceutique espagnole.

M. Bussy rend compte d'un travail qu'il a entrepris, en collaboration avec M. Buignet, pour étudier l'action réciproque du sulfate de chaux et de la crème de tartre, au sein d'un liquide alcoolisé à 10 pour 100.

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

1° La réaction a lieu très-exactement entre un équivalent de sulfate de chaux et un équivalent de crème de tartre. 2° après la réaction des deux sels la liqueur filtrée renferme un équivalent de potasse, un équivalent d'acide sulfurique, et un équivalent d'acide tartrique, c'est-à-dire les éléments d'un demi équivalent de crème de tartre et d'un demi-équivalent de bisulfate de potasse. Quant à l'équivalent de sulfate de chaux qui prend part à la réaction, il est entièrement décomposé : toute la chaux est changée en tartrate neutre dont la plus grande partie se précipite ; tandis que l'acide sulfurique reste dans la liqueur limpide. 3° le degré d'acidité de la liqueur ne change pas : il se maintient le même, après comme avant la réaction.

M. Robinet termine l'exposition du travail dont il a entretenu la société dans la précédente séance. En se plaçant sur la passerelle de Constantine, par exemple, et puisant de l'eau à six endroits différents et à peu près équidistants, M. Robinet a trouvé les degrés hydrotimétriques suivants : 18,75 — 19,25 — 21,25 — 21,50 — 22,50 — 26 — dont le premier correspond à l'extrême gauche du fleuve et le dernier au petit bras. On voit aussi le titre hydrotimétrique s'élever successivement du titre de l'eau de la Seine prise à Ivry, jusqu'au titre de la Marne recueillie à Charenton, c'est-à-dire l'une et l'autre au-dessus du confluent. Ces différences se continuent jusqu'au pont de Sèvres. Si l'on prend pour bases d'un calcul très-simple les titres hydrotimétriques de la Seine et de la Marne pures et celui du mélange parfait de ces deux eaux dans un lieu quelconque on peut en déduire dans quelles proportions les deux rivières concourent à la formation du fleuve au-dessous du confluent.

On procède à l'élection de cinq membres correspondants nationaux : MM. Roux, Hérouard, Sylva, Loret Villette, Orillard sont nommés à l'unanimité.

A trois heures et demie, la Société se forme en comité secret pour entendre la lecture d'un rapport de M. Ducom relatif à la candidature de M. Marcotte.

La séance est levée à quatre heures.

Souscription pour la statue de VAUQUELIN.

| | |
|---|-------|
| Souscription précédente. | 1,862 |
| MM. Robinet. | 50 |
| Fremy. | 20 |
| Marais et Bonhoure. | 15 |
| Mayet. | 10 |
| Habert, pharmacien à Bourbonne- les-Bains. | 15 |
| Decaye. | 10 |
| Dupont, à Amiens. | 10 |
| | <hr/> |
| | 1,992 |

BIBLIOGRAPHIE.

Précis théorique et pratique des substances alimentaires, et des moyens de les améliorer, de les conserver et d'en reconnaître les altérations; par A. PAYEN, membre de l'Institut (Académie des sciences), etc. Quatrième édition augmentée de plusieurs applications nouvelles (1).

L'étude des phénomènes de la nutrition est sans contredit l'une des plus importantes dont puissent s'occuper les hommes de science et aussi les gens du monde.

Elle réclame les secours de la physiologie et de la médecine éclairées par la chimie; elle intéresse au plus haut point les arts agricoles et touche aux plus graves questions de l'économie politique. Les gouvernements, avec une sollicitude constante, suivent ses progrès, car elle conduit à réaliser les conditions principales de l'hygiène publique; elle tend à élever la durée moyenne de la vie, en augmentant par degrés le bien-être et la force des populations.

Toutes les administrations de bienfaisance et d'assistance publique trouvent dans les données scientifiques qui forment la

(1) Paris, librairie de L. Hachette et C^e, boulevard Saint-Germain, n^o 77, 1865.

base de l'alimentation salubre et réparatrice, des indications utiles pour venir en aide aux prescriptions du médecin et assurer le succès des opérations du chirurgien en réalisant les conditions du régime alimentaire confié à leur sollicitude.

C'est placé à ces points de vue élevés que M. le professeur Payen a entrepris, non la révision de son ancien livre sur les substances alimentaires, mais a mis la science et la persévérance qu'on lui connaît à l'édification d'une œuvre qu'on peut dire nouvelle, tant il l'a complétée de recherches jusque-là inédites et pour la plupart exécutées de longue main dans la prévision de la publication qui s'en trouve aujourd'hui enrichie.

M. Payen, pour qui aucune pratique nouvelle et utile n'est perdue, et qui après l'avoir portée fraîchement éclore devant le nombreux et intelligent auditoire qui se presse à ses leçons au Conservatoire des Arts et Métiers, saisit aussi la première occasion d'en faire bénéficier ses lecteurs, n'avait pas manqué de comprendre, dans la précédente édition, avec beaucoup de choses qu'il serait trop long d'énumérer, les perfectionnements réalisés dans la préparation des sardines, les nouveaux procédés de conservation des viandes et du bouillon concentré, inventés par M. Martin de Lignac, les innovations apportées par M. Chevalier-Appert dans la fabrication des conserves alimentaires, et l'amélioration introduite chez MM. Chollet et C^e, dans la préparation des légumes desséchés, d'après l'invention primitive de M. Masson, l'ingénieux jardinier-chef de la Société Impériale d'Horticulture.

Mais plus acoutumé encore à provoquer et à réaliser, par sa propre initiative, les améliorations qu'à vulgariser celles qui se font jour au dehors, M. Payen avait indiqué les moyens de mettre à la portée de tous et à l'état normal le chocolat, le thé et le café, ces aliments doués d'un arôme suave et pénétrant qui peut exciter la verve des poètes et des artistes, et répandre un certain charme sur l'existence des gens de labeur, aux divers degrés de l'échelle sociale, tout en rendant leur nutrition plus saine et plus agréable.

Parmi les articles du présent livre qui ont reçu d'importants développements ou sont même tout à fait nouveaux, et qui reposent sur de minutieuses analyses exécutées par M. Payen,

avec l'habile concours de M. Billequin, on peut citer ceux relatifs à la composition immédiate de plusieurs des produits importants du dépeçage des animaux de boucherie, tels que le cœur, le foie, les rognons, la cervelle. Un assez grand nombre de poissons, de mollusques, de crustacés et de reptiles ont été aussi analysés avec soin et compris pour la première fois dans la présente édition.

Parmi les résultats des analyses chimiques il en est quelques-uns non moins importants qu'ils étaient inattendus. C'est ainsi que M. Payen a constaté dans les tissus propres du cœur, une notable proportion (24 pour 100 de l'organe desséché) de graisse qui avait échappé à Berzélius, etc.; dans la cervelle du mouton 10 pour 100 de matières azotées au lieu de 7 pour 100 trouvées dans le cerveau de l'homme, et dans plusieurs poissons (carpe, gardon) jusqu'à 13 pour 100 de corps gras non signalés par Schutz et Limpricht (l'anguille a même fourni 23 pour 100 de matière grasse).

Les fromages ont été l'objet d'un travail important, dans lequel sont rectifiées les analyses et les théories d'un récent mémoire sur cette importante substance alimentaire.

Des observations nouvelles et d'une application de tous les jours seront cherchées aux chapitres concernant les viandes et les bouillons (spécialement étudiés en vue des améliorations à introduire dans le régime des hôpitaux), le lait, le beurre, les sucres, les céréales, le pain, les graines des légumineuses, les fruits charnus et oléagineux, les légumes herbacés, les champignons, sorte de chair végétale, les eaux, les vins, le cidre, la bière, l'alcool, les liqueurs, etc.

De l'ensemble de ses recherches et de leur comparaison, M. Payen déduit l'*équivalent alimentaire* des substances qui entrent dans notre consommation.

Un chapitre entier est consacré à l'énumération et aux propriétés alibiles des substances très-variées qui entrent dans le régime alimentaire des Chinois, ce peuple antique et ingénieux à qui nous avons encore, pour l'économie domestique et les arts, tant à emprunter.

Terminons en disant que le beau livre de M. Payen, dans lequel la valeur scientifique est au niveau de l'importance pra-

tique, offre dans un premier chapitre un exposé des notions de physiologie et d'histoire naturelle nécessaires pour faire comprendre le mécanisme de la nutrition et les règles qu'il y faut apporter dans l'intérêt d'une bonne hygiène. Ces notions, d'une exposition aussi claire que concise, suffiront aux gens du monde en même temps que les hommes plus instruits y trouveront un résumé exact, et préparé en quelque sorte pour l'application, de leurs connaissances.

Ad. CHATIN.

REVUE MÉDICALE.

Action comparée de la morphine et de la codéine ; par M. BERTHÉ.

Des expériences entreprises par l'auteur en commun avec le docteur Aran lui ont donné des résultats en harmonie avec ceux déjà signalés par M. Claude Bernard dans la séance de l'Académie des sciences du 29 août 1864.

Par ses propriétés sédatives et narcotiques la codéine est au premier rang des moyens que la thérapeutique possède en ce genre. Comparée à la morphine, elle offre sur cet alcaloïde une supériorité marquée en ce qu'elle ne donne jamais lieu à un sommeil lourd et agité, en ce qu'elle ne détermine jamais de transpirations ni d'éruptions à la peau, en ce qu'elle ne trouble jamais les fonctions digestives. Pas de constipations rebelles, pas d'envies de vomir, pas de vomissements. A ce titre la codéine paraît appelée à rendre de grands services dans les névroses douloureuses de l'estomac et M. Berthé a obtenu avec elle du calme dans des gastralgies qui avaient défié tous les autres moyens, la belladone comprise.

Nous accordons encore à M. Berthé que la codéine procure un sommeil calme et réparateur, mais il exagère un peu les propriétés de cet alcaloïde dans l'appréciation suivante : « Ces toux rebelles de la bronchite et surtout de la phthisie pulmonaire, ces douleurs vives et acerbantes du rhumatisme, de la goutte, et surtout des affections organiques, du cancer par exemple, qui troublent le sommeil et empêchent les malades de goûter

un instant de repos, sont oubliées au milieu de ce repos léger, calme et bienfaisant que procure la codéine.

« Employée dans les mêmes circonstances, la morphine calme les malades avec autant d'intensité que la codéine, mais on constate des différences considérables dans les effets secondaires. A la suite du calme et du sommeil provoqués par la codéine, les malades se retrouvent soulagés et joyeux. Le calme et le sommeil provoqués par la morphine, sont presque constamment suivis de pesanteurs de tête et d'un malaise accompagné d'hébétéude, qui se dissipent lentement. Ces accidents s'opposent à l'usage longtemps accoutumé de cet alcaloïde chez tous les malades pléthoriques susceptibles de congestions fréquentes ou victimes de ces mêmes accidents. (*Comptes rendus de l'académie des sciences, communication de M. Bernard.*)

Études nouvelles sur les causes et les effets de la diathèse urique,
par le Docteur AUGUSTE MERCIER.

La diathèse urique est beaucoup plus fréquente qu'on ne l'a cru jusqu'ici. Ses effets ne peuvent manquer d'apparaître de plus en plus désastreux à mesure qu'on l'étudiera davantage.

Son principal point de départ est le canal digestif. Elle est le résultat d'une élaboration insuffisante et d'une assimilation imparfaite; les produits, trop peu animalisés, n'arrivent pas à l'état d'urée, dont la solubilité faciliterait l'élimination.

La série des troubles qui amènent le plus ordinairement la formation urique consiste dans des digestions pénibles accompagnées d'aigreurs d'estomac, de pituites, de développement de gaz, d'éruptions, de borborygmes et de flatuosités, quelquefois de vomissements, de constipations opiniâtres ou de diarrhée. Le chyle produit est mal élaboré et devient plus ou moins nuisible aux organes qu'il parcourt et à ceux qui ont avec ceux-ci des rapports de connexion ou de sympathie fonctionnelle, comme le foie, la rate, le pancréas. Le sang à son tour est imparfaitement reconstitué.

La cause de ces troubles est due le plus souvent aux aliments et aux boissons qui nuisent par leur quantité ou leur qualité.

La goutte et la gravelle s'observent chez des individus man-

geant beaucoup, de manière à former dans l'estomac une masse volumineuse que les sécrétions gastrique, hépatique, pancréatique, pénètrent difficilement, et contre laquelle s'épuisent en vain les efforts péristaltiques.

Elle s'observe aussi chez ceux qui mangent beaucoup trop souvent, les excitations se succédant sans interruption, finissent alors par dégénérer en irritation malade; chez ceux qui mangent trop vite et ne mâchent pas assez leurs aliments, de manière que ceux-ci, mal divisés et imparfaitement insalivés, résistent au dissolvant gastrique; de ceux enfin qui usent de mets trop réfractaires au travail digestif, et surtout de condiments trop excitants.

Les boissons sont nuisibles, si elles sont prises en trop grande quantité; elles délayent alors le fluide gastrique, de manière à annuler ses propriétés; si elles sont trop irritantes, comme les vins purs, surtout en certaine quantité, les liqueurs alcooliques, l'absinthe, etc. Le café non plus ne paraît pas à M. Mercier à l'abri de ce reproche.

Les personnes atteintes de gastroentérite chronique voient très-souvent, pour peu qu'elles mangent, de l'acide urique, et surtout des urates en abondance, dans l'urine. M. Mercier pense que c'est précisément à un dérangement des fonctions digestives que certaines personnes condamnées à rester au lit par une maladie, une fracture, etc., doivent d'éprouver les douleurs de la goutte ou de la pierre, que l'on qualifie alors du nom de *douleurs rhumatismales*, de *goutte rhumatismale*, ou de *rhumatisme goutteux*.

Les autres conditions qui favorisent la formation de l'acide urique sont l'inaction, aussi bien que les exercices violents, après les repas. Les excès vénériens surtout dans les mêmes circonstances exercent l'influence la plus funeste; il en est de même des chagrins opiniâtres, des insomnies, des contentions d'esprit.

Les effets de la diathèse urique sont fort nombreux : M. Mercier signale entre autres l'augmentation de la densité du sang et la gêne de la circulation, la pléthore, la dyspnée, l'oppression, des accès d'asthme, des battements de cœur, des troubles de sécrétion, la dilatation et quelquefois la flexuosité des vais-

seaux, leur état variqueux, l'altération des os et les concrétions solides.

Les goutteux sont sujets, non-seulement aux congestions cérébrales, aux apoplexies, aux ramollissements du cerveau, mais aussi aux maladies de la moelle épinière, surtout dans sa région terminale. L'abus des organes sexuels en est la cause par la phlogose qu'il détermine.

La diathèse urique détermine l'accroissement du tissu cellulaire et l'obésité, des éruptions herpétiques, le pityriasis, des furoncles, l'anthrax, etc.

L'irritation des reins, de la vessie, de l'urèthre, leur inflammation et ses conséquences peuvent aussi en être la suite. De là la dysurie et même la rétention d'urine, par la contraction de la *valvule musculaire du col de la vessie*, signalée par M. Mercier; le spasme, la contracture et jusqu'à la rétraction des muscles qui agissent sur la région membraneuse.

Enfin la diathèse urique peut non-seulement occasionner l'impuissance, mais aussi la spermatorrhée. Chez la femme elle détermine la diminution et même la suppression des menstrues. (*Bulletin de la société médicale du Panthéon.*)

Empoisonnement par l'application sur la peau de la teinture d'iode.

Un émigrant indien, âgé de dix-sept ans, présentait quelques ganglions tuméfiés dans la région parotidienne. On lui fit sur la partie malade un badigeonnage avec une forte solution de teinture d'iode. Cinq heures après, le malade présenta des vomissements et des selles liquides d'une couleur jaunâtre. Le lendemain matin il offrait tous les symptômes de l'iodisme. Pouls petit et rapide, anxiété, soif intense, sensation de brûlure du côté de l'abdomen, vomissements, diarrhée, suppression des urines.

L'intelligence était intacte, et il n'y avait aucun phénomène du côté du cerveau. Toute trace d'iode avait disparu sur la peau; il n'y avait pas eu vésication. Malgré le traitement ordinaire par les opiacés, l'amidon, la mort survint trente heures après l'application de la teinture. L'autopsie ne présenta rien de

très-particulier à noter : la vessie ne contenait que 45 grammes d'urine renfermant des traces d'iode. (*Medical Times and Gazette et Bulletin général de thérapeutique.*)

VIGLA.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur la solubilité de l'or dans les acides; par M. REYNOLDS. — Même sujet, par M. SPILLER (2). — L'or est insoluble dans l'acide sulfurique pur; il y devient soluble quand on ajoute un peu d'acide azotique. La chaleur favorise la dissolution, qui s'opère mieux aussi avec de l'or très-divisé qu'avec de l'or en masse compacte. Ce fait observé par M. Reynolds, est devenu de la part de M. Spiller, l'objet d'un examen dont voici les résultats.

La dissolution aurique est de couleur jaune; en présence de l'eau, elle se décompose en donnant lieu à un dépôt d'or très-divisé. Exposée à l'air dans une capsule en porcelaine, elle s'altère par suite de l'absorption d'un peu d'humidité, et se recouvre d'une pellicule métallique d'or réduit qui se redissout quand on chauffe.

Pour donner de la stabilité à une dissolution pareille et la mettre en état de résister à l'action de l'eau, il suffit d'ajouter de l'acide chlorhydrique ou un chlorure alcalin, évidemment parce qu'il se forme alors de l'eau régale et, par suite, du chlorure d'or; aussi n'a-t-on qu'à ajouter un peu de sel marin pour que le précipité d'or primitivement formé sous l'influence d'une addition d'eau, se dissolve peu à peu.

Avec une lame d'or servant comme pôle positif dans de l'acide sulfurique (9 part.) et acide azotique (1 part.), la dissolution aurifère se produit assez vite à condition que le pôle négatif soit formé d'une lame de platine et que la pile employée soit suffisamment énergique. De l'oxygène se dégage; le liquide se

(1) *Polyt. Journ.*, t. CLXXIV, p. 380.

colore aussitôt et au bout de quelque temps, la lame de platine se recouvre d'or métallique.

Avec de l'acide sulfurique sans acide azotique, la lame d'or se ronge il est vrai, mais l'or dissous ne tarde pas à se déposer sur l'anode de platine, l'hydrogène naissant l'ayant aussitôt réduit. La dissolution d'or ne saurait donc être effectuée dans ce cas.

Elle s'effectue encore moins dans l'acide sulfurique étendu, bien que le métal se recouvre peu à peu d'une mince pellicule d'oxyde d'or ainsi que l'a précédemment reconnu M. Bunsen.

L'auteur se demande si la dissolution aurique doit être considérée comme du sulfate d'or, pareil à celui que Pelletier a fait connaître et qui laisse déposer de l'or quand on ajoute de l'eau. Il répond négativement attendu que, au dire de Pelletier, celle-ci laisse déposer de l'or quand on la chauffe légèrement tandis que la dissolution Reynolds demeure intacte (1).

sur l'iodure d'azote et quelques-uns de ses dérivés ;
par M. STAHLSCHMIDT (2). — Les différents chimistes qui se sont occupés de l'iodure d'azote tels que MM. Sérullas, Millon, Bunsen, Gladstone, Bineau, ne sont pas d'accord sur la constitution de ce composé curieux. Suivant les uns il doit être

formulé par $Az\ I^3$ ou $Az\ \begin{Bmatrix} I \\ I \\ I \end{Bmatrix}$, suivant les autres il renferme de l'hydrogène.

(1) L'observation de Reynolds est fondée sur l'action exercée par l'hypozotite $Az\ O^4$ sur l'or qu'il dissout aisément comme on sait; mais on sait aussi que l'eau détruit ce composé en le transformant en acide azotique et bioxyde d'azote qui sont sans action sur l'or; de là la précipitation par l'eau, du liquide aurifère.

Au reste les dissolutions contenant de l'oxyde d'or sont en général peu stables, elles abandonnent de l'or métallique dès qu'on les affaiblit moyennant une addition d'eau; sont dans ce cas les dissolutions de Pelletier, obtenues en faisant dissoudre du peroxyde d'or dans l'acide sulfurique ou dans de l'acide azotique. Un résumé du travail de Pelletier se trouve dans le *Traité de chimie appliqué aux arts* de M. Dumas, t. III, p. 692.

J. N.

(2) *Ann. physik. chem.* t. CXIX, p. 421.

M. Bunsen entre autres le représente par $\text{Az I}^3 + \text{Az. H}^3$. M. Stahlschmidt concilie le tout en admettant l'existence de deux iodures d'azote représentés par les formules qui précèdent.

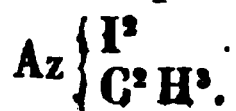
De ses analyses, M. Stahlschmidt conclut que l'iodure d'azote préparé avec une dissolution *alcoolique* d'iode et une dissolution *aqueuse* d'ammoniaque, a une composition correspondant à la formule $\text{I}^3 \text{Az}$.

Qu'au contraire il a pour formule $\text{Az I}^3 \text{H}$ quand il a été préparé avec des dissolutions *exclusivement* alcooliques.

L'auteur admet également l'existence du composé de M. Bunsen, toutefois il ne s'est pas attaché à le préparer.

Le composé qui lui a servi dans les expériences dont nous allons parler a été obtenu en faisant dissoudre 120 grammes d'iode dans de l'alcool, précipitant par de l'ammoniaque et lavant à grande eau. Sa formule est donc $\text{I}^3 \text{Az}$.

Or, additionné d'un excès d'éther méthyliodhydrique, il se décompose en donnant lieu à un dégagement d'azote. Au bout de vingt-quatre heures le liquide est devenu brun et acide; il contient maintenant du pentaïodure de tétraméthylammonium ainsi que de l'iodoforme et du diiodure de méthylamine



En traitant le pentaïodure de tétraméthylammonium par l'ammoniaque, il a obtenu une poudre noire devenant verte par un frottement doux, mais détonant par le choc ainsi qu'à la température de 100° . L'auteur considère cette poudre comme formée par l'union de l'iodure d'azote avec le pentaïodure.

Sur un principe immédiat du ratanhia; par M. WITTEIN (1). — En examinant un extrait de Ratanhia américain, en vue d'y trouver l'acide Kramerique de Peschier, M. Wittstein obtint un alcaloïde paraissant identique à la tyrosine. Un résultat analogue vient d'être obtenu par M. Ruge à cela près

(1) *Chem. Centralbl.*, 1864, p. 1054.

que le nouvel alcaloïde est différent de la tyrosine. Celle-ci ayant pour formule :



celle-là se formule par



M. Ruge lui donne le nom de Ratanhine.

Sur la résine de turbith; par M. SPIRGATIS (1). — Cette résine est une glucoside de même que celle d'autres convolvulacées telles que la *convolvuline*, la *jalappine*, la résine de l'*Ipomœa purgans* (Wender) et celle de l'*Ipomœa orizabensis* (Pelletan). Selon l'auteur, la *scammonine* est identique avec la *jalappine* qui est soluble dans l'éther.

La *turpethine* ou résine de l'*Ipomœa turpethum* (R. Br.) est insoluble dans l'éther; elle diffère donc de la *jalappine* dont elle possède, toutefois, la composition centésimale (2); la racine contient environ 4 pour 100 de *turpethine*. L'alcool dissout celle-ci en prenant une couleur brune qu'on ne saurait enlever par le noir animal; en conséquence, on chasse l'alcool par évaporation, précipite la résine par de l'eau, puis, après avoir fait bouillir avec ce véhicule, on fait sécher, réduire en poudre et digérer avec de l'éther; enfin, on reprend par l'alcool absolu et on précipite par l'éther.

Après plusieurs purifications pareilles, on obtient une résine brunâtre réduisible en une poudre grise qui irrite fortement les muqueuses du nez et de la bouche. Elle fond vers 183° C.

Chauffée sur la lame de platine, elle fond, brunit, brûle avec une flamme fuligineuse et se carbonise en émettant une vapeur irritante.

(1) *Zeitschr. chem. pharm.*, vij, p. 442.

(2) Savoir :

| Jalap (Mayer) | Scammon. | Turpeth. (Spirgat.) |
|---------------|----------|---------------------|
| C 56,52 | 56,50 | 56,60 |
| H 8,18 | 7,97 | 7,81 |
| O 35,30 | 35,53 | 35,59 |

en harmonie avec la formule



Avec l'acide sulfurique elle se comporte comme ses congénères ; elle donne une dissolution rouge qui brunit à la longue quand on l'étend d'eau.

Avec les bases puissantes, la turpethine se comporte comme la jalappine, fixe de l'eau et se transforme en un acide soluble, l'*acide turpethique* $C^{68} H^{60} O^{36}$, différant par HO, des acides jalappique et scammonique $C^{68} H^{59} O^{35}$.

Pour le préparer, il faut faire dissoudre la turpethine, à chaud, dans de l'eau de baryte, précipiter la baryte par de l'acide sulfurique, faire digérer avec de l'oxyde de plomb hydraté afin d'éliminer l'acide sulfurique, précipiter par l'hydrogène sulfuré et évaporer à siccité. Le produit est amorphe, transparent et très-hygroscopique ; dénué d'odeur mais offrant une saveur aigrelette suivie d'amertume, brûlant à chaud avec une flamme fuligineuse.

En présence de l'acide chlorhydrique, la turpethine se double en glucose et en acide *turpetholique* $C^{32} H^{32} O^6$ qu'il faut rapprocher de l'acide scammonolique $C^{32} H^{30} O^6$.

Le *turpetholate de soude* $C^{32} H^{31} O^7 NaO$, se présente en masse blanche soyeuse formée de lames rhomboïdales microscopiques.

Le sel de baryte est anhydre et amorphe.

Sur l'éverniine ; par M. STUDE (1). — Ce principe immédiat tire son nom de l'*Evernia prunastri*, un lichen très-répan­du qui le contient en proportions notables. On l'en extrait facilement, en faisant macérer la plante dans une lessive faible de potasse ou de soude.

Quand le liquide a contracté une coloration verte, on filtre ; ajoutant ensuite de l'alcool, l'éverniine se précipite en flocons bruns que l'on purifie par dissolution dans l'eau et traitement par le noir animal et précipitation par l'alcool. Il est vrai que la matière entraîne toujours quelques sels, mais en abandonnant le liquide à lui-même, ceux-ci se séparent à l'état de cristaux.

(1) *Ann. chem. pharm.*, t. CXXXI, p. 242.

Desséchée, l'évernine constitue une poudre jaunâtre, amorphe. Elle est douée d'odeur et de saveur; se gonfle dans l'eau froide et s'y dissout à chaud. L'acétate de plomb ammoniacal la sépare de ses dissolutions aqueuses; le précipité est soluble dans l'acide acétique. L'iode est sans action sur elle, les acides faibles la transforment rapidement en glucose. Les dissolutions aqueuses offrent une consistance mucilagineuse; elles dissolvent (1) le sulfate et le sulfure de plomb.

L'auteur lui attribue la formule $C^{12} H^{14} O^{16}$. Il a retiré de la *Borreria viliaris*, un principe analogue sinon même identique.

Sur les scories de haut-fourneaux; par M. PORRY (2). — L'emploi qu'on fait du laitier des hauts-fourneaux, soit dans l'agriculture, soit dans la confection des briques, des tuiles, des ciments ou des pierres artificielles, nécessite toujours une pulvérisation préalable, assez coûteuse à cause de la grande dépense de force qu'elle occasionne. L'auteur opère plus économiquement cette division en dirigeant un jet de vapeur ordinaire ou surchauffée dans le laitier au moment où il s'écoule. Le laitier se boursoufle alors, se divise en filaments assez semblables à de la laine grossière et assez légers pour être enlevés par un courant d'air.

Le jet de vapeur doit être en nappe et sous une pression suffisante. A l'état de division sous lequel on l'obtient, le laitier peut déjà convenir à plusieurs usages; toutefois s'il doit servir comme amendement, il doit être réduit en poudre fine, ce qui, avec un produit déjà désagrége, se fait plus facilement qu'avec les morceaux vitreux et compactes tels qu'on les voit s'accumuler à la porte des usines métallurgiques.

(1) Peut-être ne fait-elle que les tenir en suspension en vertu de la viscosité qu'elle communique à l'eau, semblable en ceci à la gomme, à l'inuline et autres substances de cette catégorie.

L'*evernia prunastri* a été précédemment étudiée par M. Stenhouse qui en a extrait l'acide évernique $C^{24} H^{18} O^{18}$, HO (*Annuaire de chimie*, 1849, p. 450).

(2) *Dingl. pol. Journ.*, t. CLXXIV, p. 384.

Sur l'hyposulfite de chaux; par M. HERSCHEL (1). — En Angleterre, l'hyposulfite de chaux est employé dans le traitement de la phthisie. Voici comment M. Polli propose de le préparer.

On prend :

| | |
|--------------------------|----|
| Fleur de soufre. | 10 |
| Chaux vive. | 5 |
| Eau. | 60 |

On fait bouillir. Il se produit ainsi un mélange de sulfure de calcium et d'hyposulfite de chaux dans lequel on dirige un courant de gaz sulfureux; quand le liquide est devenu neutre et incolore, on filtre, on évapore à une température inférieure à 60° et on fait cristalliser (2).

On peut encore le préparer au moyen d'une dissolution faite à chaud, avec du chlorure de calcium cristallisé (22 part.) et une autre formée d'hyposulfite de soude (25 part.) dans 30 parties d'eau. On évapore en ayant soin de rester toujours au-dessous de 60° C., sous peine de voir l'hyposulfite de chaux se détruire. Les cristaux ont pour formule



Faits concernant la betterave à sucre; par M. STAMMER (3). — Après avoir opéré sur dix betteraves venues à la file dans le même champ et reconnu dans chacune une proportion de sucre différente de l'autre, M. Stammer en conclut qu'il n'est pas rationnel de se baser sur les résultats analytiques fournis par une seule betterave pour calculer le rendement de tout un champ.

(1) *Chem. Centralbl.*, 1864, p. 1070.

(2) L'hyposulfite de chaux peut se préparer plus économiquement encore d'après le procédé de M. E. Kopp, au moyen des résidus de soude. Ces résidus, très-riches en sulfure de calcium, contiennent aussi de la chaux vive. On les fait bouillir avec de la fleur de soufre puis, dans la dissolution de sulfure de calcium obtenu, on fait passer du gaz sulfureux jusqu'à refus.

J. N.

(3) *Polyt. Journ.*, t. CLXXIV, p. 392.

Ensuite il parle d'une terre à betteraves qui offrait cela de particulier, que la majeure partie des plantes à graine n'ont pas donné de pédoncule floral et se sont, par conséquent, montré réfractaires à la reproduction.

La racine elle-même était volumineuse et couronnée de plusieurs verticilles floraux (il y en avait jusqu'à 16). Le poids de la betterave dépouillée de feuilles, variait entre 1 et 4 kil.

Mais les pieds qui avaient donné de la graine, en étaient si riches qu'ils en fournirent beaucoup plus que les porte-graines des autres champs.

Il y avait donc là des betteraves stériles et des betteraves excessivement fertiles. Cet état de choses devait tenir au sol, car des graines prises dans le même sac, réussirent parfaitement ailleurs.

Vérification faite on reconnut ceci : le champ qui a offert cette anomalie sans exemple était attenant à une petite fabrique de sucre de betteraves ; durant toute la campagne précédente il a été arrosé avec les résidus liquides de cet établissement, résidus qui consistaient notamment en eau de condensation, en eau de lavage des racines et du noir animal ; le champ était drainé en sorte que toutes ces eaux sales se purifiaient et s'écoulaient plus loin, limpides et potables par les collecteurs de drains.

Le champ qui, d'ailleurs, convenait particulièrement à la culture de la betterave, n'avait pas été fumé cette année-là (1).

Une analyse comparative faite sur les betteraves des deux sortes ainsi que sur des betteraves venues dans les conditions normales a conduit à ce résultat que les betteraves stériles *étaient particulièrement riches en chlorures*. Ces sels ont été évidemment amenés par les eaux de fabrique.

J. NICKLÈS.

(1) Ce sont donc les phosphates qui manquaient ; il n'en faut pas davantage pour empêcher un végétal de produire des fruits.

Sur une nouvelle classe d'isométrie.

Par M. BERTHELOT.

Les corps isomères, c'est-à-dire formés des mêmes éléments unis dans les mêmes proportions, peuvent être partagés en un certain nombre de classes ou groupes généraux. Dans ma *Chimie organique fondée sur la synthèse* (t. II, p. 658), j'ai admis les divisions suivantes :

1° *Compositions équivalentes* : ce sont les corps qui n'offrent entre eux qu'une relation purement accidentelle. Par exemple l'acide butyrique, $C^4H^8O^4$, et le dialdéhyde, $(C^2H^4O^2)^2$.

2° *Métamérie* : ce sont les corps formés par l'association de deux principes distincts, entre les formules desquels s'établit une compensation. Par exemple l'éther méthylacétique, $C^3H^2(C^1H^1O^1)$, et l'éther éthylformique, $C^2H^4(C^1H^1O^1)$.

3° *Polymérie* : ce sont les corps formés par la réunion de plusieurs molécules en une seule. Amylène : $C^{10}H^{16}$; et diamyène, $(C^{10}H^{16})^2$.

4° *Isométrie proprement dite* : ce sont les corps distincts par leurs propriétés et qui conservent leurs différences en traversant certaines combinaisons, mais dont les propriétés résultent de l'arrangement intérieur de la molécule composée prise dans son ensemble, plutôt que de la diversité des générateurs qui ont pu lui donner naissance. Tels sont l'essence de térébenthine et l'essence de citron, les sucres, les acides tartriques symétriques, les deux genres d'éthylsulfates, etc.

5° *Isométrie physique* : ce sont les états différents d'un même corps, dont la diversité s'évanouit toutes les fois que le corps traverse une combinaison. Tels sont les effets dus à la surfusion, à la phosphorescence, etc.

A ces cinq classes, je propose d'en ajouter une nouvelle : c'est la *kénomérie* (1), distincte de toutes les autres, quoique voisine de la métamérie. Elle répond aux faits suivants :

(1) *κένωσις*, vide.

Deux composés distincts peuvent perdre, par l'effet de certaines réactions, des groupes différents d'éléments, de façon à être ramenés à une composition identique; cependant les deux dérivés peuvent demeurer distincts par leurs propriétés physiques et chimiques : ils retiennent quelque chose de la structure des composés générateurs. Il semble que les édifices primitifs subsistent, mais avec des parties vides différentes, ce qui ramène leur composition à être identique, sans qu'il en soit de même de leur arrangement. Citons des exemples.

L'alcool, d'une part, $C^2H^6O^2$, peut perdre 2 équivalents d'hydrogène et se changer en aldéhyde, $C^2H^4O^2$.



Le glycol, d'autre part, $C^2H^6O^4$, peut perdre 2 équivalents d'eau et se changer en éther glycolique (1), $C^2H^4O^2$.



L'éther glycolique et l'aldéhyde sont isomères; leur composition est la même, mais leurs propriétés physiques et chimiques diffèrent extrêmement. Voilà un cas très-net de kénomérie.

En voici un autre. L'essence de térébenthine, ou plus exactement le térébenthène, peut se combiner avec l'acide chlorhydrique, et former, suivant les conditions, deux chlorhydrates distincts :

Un monochlorhydrate. . . . $C^{20}H^{16}HCl$.

Et un dichlorhydrate. . . . $C^{20}H^{16}2HCl$.

Dans aucun de ces corps l'état moléculaire du térébenthène naturel ne subsiste (2) : il a été modifié profondément dans l'acte de la combinaison, et il l'a été d'une manière différente dans les deux cas, car les deux corps ne sont pas transformables directement l'un dans l'autre.

Au monochlorhydrate répond une série monoatomique qui en dérive :

| | Série camphénique. |
|-----------------------|--------------------------|
| Chlorhydrate. | $C^{20}H^{16}(HCl)$, |
| Bromhydrate. | $C^{20}H^{16}(HBr)$. |
| Hydrate. | $C^{20}H^{16}(H^2O^2)$. |

(1) Syn. oxyde d'éthylène.

(2) V. Comptes rendus, t. LV, p. 544 (1862).

| | |
|-------------------|-----------------------------------|
| Acétate.. | $C^{20}H^{16} (C^4H^4O^2).$ |
| Stéarate. | $C^{20}H^{16} (C^{10}H^{10}O^6).$ |

Au dichlorhydrate, répond également une série diatomique qui en dérive.

| | |
|------------------------|--------------------------------------|
| | Série terpilénique. |
| Chlorhydrate | $C^{20}H^{16} (2 HCl).$ |
| Bromhydrate. | $C^{20}H^{16} (2 HBr).$ |
| Hydrate. | $C^{20}H^{16} (2 H^2O^2).$ |
| Acétate | $C^{20}H^{16} (2 C^4H^4O^2) ?$ |
| Stéarate. | $C^{20}H^{16} (2 C^{10}H^{10}O^6) ?$ |

Ces relations générales ont été établies par mes expériences. Or si l'on décompose le chlorhydrate monoatomique, avec les précautions convenables pour ne pas en altérer l'état moléculaire (1), on obtient un carbure d'hydrogène cristallisé, le *camphène*, $C^{20}H^{16}$, apte à reproduire immédiatement les corps de la série dont il dérive: il possède en quelque sorte la même structure moléculaire que le monochlorhydrate, sauf le vide laissé par l'élimination des éléments chlorhydriques.

Le chlorhydrate diatomique, décomposé de même, fournit le *terpilène*, $C^{20}H^{16}$, qui offre les mêmes relations avec la série diatomique; il possède en quelque sorte la même structure que le dichlorhydrate, sauf le vide laissé par l'élimination des éléments chlorhydriques.

L'isomérisie du camphène et du terpilène s'explique donc aisément, mais à la condition de remonter aux séries dont ils dérivent, et spécialement à l'état moléculaire qui s'est produit, au moment où ont pris naissance les deux combinaisons chlorhydriques génératrices de ces séries. C'est cet état, déterminé sous l'influence de l'acide chlorhydrique et dans l'acte même de la combinaison, qui tend à persister dans les dérivés consécutifs.

Les phénomènes que je viens de préciser par des exemples occupent une très-grande place en chimie organique.

J'ajouterai qu'ils interviennent également en chimie minérale. La plupart des faits relatifs à l'isomérisie dans les corps simples (allotropie), me paraissent en effet s'expliquer par des

(1) V. *Comptes rendus*, t. LV, p. 498 (1862).

considérations analogues, c'est-à-dire en invoquant une certaine permanence des propriétés des composés dans les éléments qui en sont dégagés.

Le fait ne me paraît pas douteux pour le soufre. Quiconque a comparé les soufres mous ou les soufres insolubles des diverses provenances, tels que ceux qui dérivent des polysulfures, des hyposulfites, du chlorure de soufre, etc., ne se refusera pas à admettre ma conclusion. Ces états divers et multiples sont corrélatifs avec la nature des combinaisons dont ils dérivent; ou pour mieux dire ils dépendent de deux ordres de causes, la nature des combinaisons génératrices et les conditions de leur décomposition.

Pour passer de l'état commun et définitivement stable de soufre octaédrique à ces états multiples qui participent déjà de l'arrangement intérieur des combinaisons, il faudrait dépenser une certaine quantité de travail. De là, mais en sens inverse, les dégagements de chaleur qui accompagnent la transformation du soufre mou en soufre cristallisable, d'après M. Regnault; celle du soufre insoluble en soufre octaédrique, d'après mes expériences. J'ai trouvé d'ailleurs que ces dégagements de chaleur ne sont pas les mêmes pour les diverses variétés de soufre insoluble, pour le soufre insoluble des hyposulfites, par exemple, et pour le soufre insoluble du chlorure; ce qui est conforme aux considérations précédentes.

En un mot, les divers états que le soufre présente, alors qu'il est extrait de ses combinaisons, me paraissent représenter des phénomènes comparables à ceux de la kénométrie en chimie organique.

Ces considérations me semblent également applicables aux divers états du carbone. On sait en effet que le carbone extrait du charbon de bois purifié, dégage plus de chaleur en brûlant que le diamant. D'où il suit que la transformation du diamant en charbon doit absorber de la chaleur. Le carbone, en sortant de ses combinaisons sous forme de charbon, retient donc, comme le soufre, quelque chose de la structure de ces mêmes combinaisons; son aspect physique le prouve déjà, ainsi que les propriétés calorifiques que je viens de rappeler. Il en est de même du bore, du silicium et d'autres corps simples

encore : leurs états multiples correspondent à la notion de la kénomérie.

Sur les phénomènes calorifiques qui accompagnent la formation des combinaisons organiques.

Par M. BERTHELOT.

Je me propose de rechercher quels sont les phénomènes calorifiques qui président à la formation des combinaisons organiques, en d'autres termes quelle est la nature et la grandeur du travail nécessaire à leur synthèse : ce sont là des données fondamentales, aussi bien pour la chimie que pour la physiologie.

Voici le résumé des résultats auxquels je suis arrivé, en passant en revue les principales classes de composés organiques et leur formation, telle qu'elle résulte, non de vues *à priori*, mais d'expériences réalisées. En général, mes raisonnements reposent sur le principe des forces vives : ils consistent à comparer deux systèmes équivalents, susceptibles, d'une part, d'être transformés l'un dans l'autre, et, d'autre part, de fournir par leur combustion complète les mêmes quantités d'eau et d'acide carbonique (1).

I. *Carbures d'hydrogène.* — Rappelons d'abord, en précisant leur sens par de nouvelles interprétations, divers faits sur lesquels nous aurons occasion de nous appuyer.

1° Les carbures $C^{2n}H^{2n}$ conservent à peu de chose près l'énergie calorifique de leurs éléments. Ainsi le gaz oléfiant ou éthylène, C^2H^2 , produit par sa combustion 334 calories et ses éléments 326, (2); l'amylène, $C^{10}H^{10}$, produit 804, au lieu de 815. Ces nombres sont aussi voisins que possible; leurs légères différences peuvent être attribuées aux changements d'état et d'ar-

(1) Mes calculs reposent sur les chaleurs de combustion déterminées par Dulong, par M. Andrews et surtout par MM. Favre et Silbermann, à qui nous devons de si précieuses données.

(2) $C^2 = 94$; $H = 69$.

rangements physiques. D'ailleurs la discussion comparée des expériences de Dulong, de M. Andrews, de MM. Favre et Silbermann prouve que l'on ne saurait raisonner, en pareille matière, avec certitude sur des différences qui ne dépassent pas 2 ou 3 centièmes des quantités principales. Cependant la chaleur de combustion de l'éthylène, C^2H^4 , étant inférieure d'un seizième à celle des éléments, il est permis de regarder cette différence comme représentant la chaleur dégagée lors de la formation d'un carbure aussi peu condensé et aussi peu volatil.

2° En général, on peut calculer à peu de chose près la chaleur de combustion d'un carbure C^nH^m , d'un alcool, d'un éther; d'un acide, en ajoutant le nombre $n \times 155$, à celle d'un corps homologue qui en diffère par $n C^1H^2$. Comme $C^1 + H^2$ répond à 163, la différence, 8 calories, exprime le travail moyen dépensé lors de la transformation d'un corps dans son homologue prochain, *pris sous sa forme actuelle*. C'est le vingtième de la chaleur que produirait la combustion complète des éléments que l'on ajoute ou retranche au nouveau composé.

3° Les carbures camphéniques, $C^{20}H^{16}$, doivent être rangés à côté des précédents. La chaleur de combustion des essences de térébenthine et de citron, carbures doués du pouvoir rotatoire, diffère peu de celle des éléments. Mais celle du térébène, carbure isomère privé du pouvoir rotatoire, et qui résulte de la transformation des précédents, par une méthode due à M. H. Deville, est plus faible de $\frac{1}{15}$; il semble donc que la transformation d'un corps optiquement actif en son isomère inactif donne lieu à un dégagement de chaleur.

4° La transformation d'un carbure dans son polymère donne lieu à un dégagement de chaleur. Ce dégagement s'observe directement et sans complication étrangère, lors de la transformation *complète* du térébenthène en polymères sous l'influence d'une trace de fluorure de bore. On peut citer à l'appui les nombres suivants dont le dernier est surtout concluant :

Amylène, $C^{10}H^{16}$: chaleur de combustion, 804.

Diamylène $(C^{10}H^{16})^2$: 1582 au lieu de 1608.

Tétramylène $(C^{10}H^{16})^4$: 3060 au lieu de 3216.

Cette perte de chaleur est corrélatrice avec un accroissement de point d'ébullition et de densité dans les polymères.

Tandis que l'équivalent et la densité de vapeur doublent dans les polymères, la chaleur spécifique change à peine, circonstance fort importante pour la discussion des poids atomiques des corps simples ou composés. Elle prouve que ceux-ci ne sauraient être déterminés d'une manière absolue, et autrement qu'à un multiple près, par la connaissance des chaleurs spécifiques.

5° Le type des carbures formés avec dégagement de chaleur est le formène ou gaz des marais, $C^2 H^4$. Sa combustion produit 210 calories; celle de ses éléments 232. D'où il suit que la production du formène, *dans son état actuel*, dégage 22 calories: c'est à peu près la même quantité de chaleur qui répond à la formation du même volume de gaz ammoniac, $Az H^3$, ou de gaz chlorhydrique HCl . C'est le tiers de celle qui répond à la formation du même volume de vapeur d'eau, $H^2 O^2$.

6° La comparaison suivante me paraît mériter quelque attention. Supposons que la chaleur de combustion des carbures forméniques, $C^{2n} H^{2n+2}$, puisse être calculée en ajoutant $n \times 155$ à celle du formène, suivant la loi observée dans diverses séries homologues de carbures, d'alcools, d'acides, etc.; Nous savons d'ailleurs que, entre les carbures éthyléniques, $C^{2n} H^{2n}$, et les carbures forméniques, $C^{2n} H^{2n+2}$, il existe des relations d'analyse et de synthèse, telles que, l'un d'eux étant donné dans une série, on peut former le carbure correspondant dans l'autre série.

Il s'agit de prévoir les phénomènes calorifiques qui accompagnent ces métamorphoses réciproques.

Or, le système $C^2 H^4 + H^2$, par exemple, produit en brûlant $384 + 69 = 453$ calories; le système $C^2 H^6$ produirait $210 + 155 = 365$.

L'union d'un carbure éthylénique avec l'hydrogène pour former un hydrure donnerait donc lieu à un *dégagement* de chaleur, et la transformation inverse à une *absorption*. Il serait facile de montrer que ces conclusions sont conformes à la formation de l'hydrure d'éthylène dans la réaction de l'eau sur l'iodure d'éthylène:

En résumé, les carbures $C^{2n} H^{2n}$ dégagent de la chaleur, en s'unissant à l'hydrogène, H^2 , comme on vient de le montrer; en s'unissant à l'oxygène, O^2 , comme je le prouverai; en s'unis-

sant au chlore et au brome, Br^2 , comme le prouve l'observation directe; à l'acide chlorhydrique, HCl , comme je l'ai établi pour l'amylène; c'est-à-dire dans la plupart des réactions qui donnent naissance aux autres combinaisons carbonées. Cette circonstance, jointe à la conservation de l'énergie calorifique des éléments dont elle est la conséquence, prouve que les carbures éthyléniques sont les vrais radicaux des combinaisons organiques.

II. *Alcools*. — En fixant les éléments de l'eau sur le gaz oléfiant, j'ai obtenu l'alcool ordinaire; en oxydant le gaz des marais, j'ai obtenu l'alcool méthylique : examinons quels phénomènes calorifiques répondent à ces deux méthodes générales de synthèse.

1° La chaleur de combustion de l'alcool ordinaire $\text{C}^4 \text{H}^6 \text{O}^2$ (321) diffère peu de celle du système équivalent : $\text{C}^4 \text{H}^4 + \text{H}^2 \text{O}^2$ (334). Même remarque pour l'alcool amylique, $\text{C}^{10} \text{H}^{12} \text{O}^2$ (788) comparé au système équivalent : $\text{C}^{10} \text{H}^{10} + \text{H}^2 \text{O}^2$ (804). Ces différences indiqueraient un léger dégagement de chaleur dans la synthèse des alcools dont il s'agit; mais elles sont assez faibles pour laisser prise au doute. Elles prouvent, dans tous les cas, que les carbures formés par suite du dédoublement des alcools précédents, ou les alcools formés inversement par suite de l'hydratation d'un carbure, conservent à peu près intacte l'énergie calorifique du système primitif.

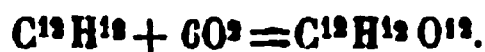
2° La méthode d'oxydation produit des effets plus caractérisés. Soient les deux systèmes exprimés par l'équation :



La combustion du premier produit 210 calories; celle du second 170 : d'où il résulte que la transformation du gaz des marais en alcool méthylique *dégage* 40 calories. C'est la moitié environ de la quantité de chaleur qui résulterait de l'union de l'hydrogène avec le même volume d'oxygène.

Les relations entre les corps homologues semblent conduire à généraliser ces faits, au moins comme signification générale. Peut-être même doit-on les appliquer aux alcools polyatomiques.

Du moins telle serait la transformation analogue du carbure $\text{C}^{12} \text{H}^{12}$ en glucose, $\text{C}^{12} \text{H}^{12} \text{O}^{12}$, c'est-à-dire en alcool polyatomique :



En effet, $C^{12} H^{12}$ produit environ 959 calories, $C^{12} H^{12} O^{12}$, 726; la différence $233 : 6 = 39$. La formation des sucres rentrerait ainsi dans une loi générale relative à celle des alcools.

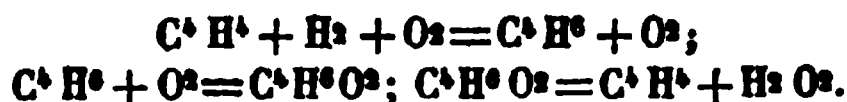
Reportons-nous aux réactions successives, à l'aide desquelles on change expérimentalement le formène en alcool méthylique et comparons-les aux réactions minérales semblables exécutées sur l'hydrogène



Comme la transformation du gaz des marais en alcool produit moins de chaleur que celle de l'hydrogène en eau, on peut conclure de ce qui précède que les réactions minérales qui interviennent dans le premier cas examiné, c'est-à-dire la métamorphose finale du chlore et de la potasse en acide chlorhydrique et chlorure de potassium, n'ont pas dégagé la même quantité de chaleur que si elles s'étaient exercées entre le chlore, l'hydrogène libre et la potasse :

Une partie de la chaleur de formation de l'acide chlorhydrique et du chlorure de potassium est absorbée dans la synthèse de l'alcool méthylique.

Une dernière remarque : la chaleur dégagée (ou absorbée) dans la déshydratation des alcools étant très-faible, il en résulte que la chaleur dégagée dans la formation des alcools par oxydation est à peu près la différence entre la chaleur de formation de l'eau (69) par ses éléments et celle des carbures forméniques par les carbures éthyléniques. On le prouve par la suite des changements équivalents.



III. *Aldéhydes*. — Que la transformation des alcools en aldéhydes par oxydation donne lieu à un dégagement de chaleur, c'est ce que l'observation confirme chaque jour, mais je ne connais qu'une seule mesure applicable à cette réaction. L'acétone représente l'aldéhyde de l'alcool propylique d'hydratation



Or, la combustion du deuxième système produit 424 calories,

cellé du premier doit en produire 476. La chaleur dégagée dans la transformation de cet alcool en aldéhyde = 52. Elle est moindre d'un quart que la chaleur dégagée par la formation de la même quantité d'eau avec l'hydrogène libre (69).

La réaction inverse, changement d'acétone en alcool propylique (ou en propylène)



dégagerait 17 calories.

IV. *Acides*. — Passons en revue les principales réactions applicables à la formation des acides organiques.

1° *Oxydation des alcools*. — Acide acétique avec l'alcool ordinaire :



chaleur dégagée = 111.

Acide valérique, $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^4$ avec l'alcool amylique : 131.

Acide formique, $\text{C}^1\text{H}^2\text{O}^4$ avec l'alcool méthylique : 74; ce dernier chiffre est plus faible que tous les autres, en raison de l'anomalie que j'ai signalée relativement à cet acide.

On voit que la chaleur dégagée par l'union de quatre équivalents d'oxygène avec les alcools ordinaires et amylique est à peine moindre que la chaleur dégagée par l'union de la même quantité d'oxygène avec l'hydrogène libre (138).

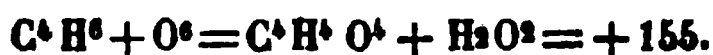
Les nombres cités représentent le travail nécessaire pour changer un acide en alcool par voie de réduction.

La chaleur dégagée dans la formation des acides résulte ici de deux effets successifs : combustion d'hydrogène (aldéhyde), addition d'oxygène (acide). Ces deux effets dégageraient à peu près la même quantité de chaleur, s'il était prouvé que la formation de l'aldéhyde éthylique répond au nombre 52, trouvé plus haut pour l'acétone.

Les mêmes nombres peuvent également être rapportés à l'oxydation des carbures éthyléniques :



ou bien celle des carbures forméniques :



O^6 fixé sur C^3H^6 dégagerait le triple de O^2 fixé sur $\text{C}^3\text{H}^8\text{O}^2$.

Une oxydation plus profonde des alcools engendre les acides à huit équivalents d'oxygène. Acide oxalique :



Chaleur dégagée = 264; $264 : 5 = 53$, qui répond à O^2 . C'est sensiblement le même nombre que tout à l'heure.

On peut rapporter l'oxydation au carbure forménique,



On voit que les deux phases successives et symétriques qui donnent naissance à l'acide acétique et à l'acide oxalique, au moyen du carbure forménique, dégagent à peu près la même quantité de chaleur.

2° *Fixation de l'oxyde de carbone sur les alcools* (1). — Acide acétique :



Chaleur dégagée = 29.

Acide propionique, $C^3O^2 + C^2H^2O^2 = C^5H^4O^4$. Chaleur + 37.

Acide valérique, $C^{10}H^{10}O^4$. Chaleur dégagée = 43.

Toutes quantités plus grandes que celles qui répondent à l'union de l'oxyde de carbone avec l'oxygène libre (25). — Si l'on rapportait les réactions à l'acide formique, au lieu de l'oxyde de carbone, il faudrait ajouter 37 calories à tous les chiffres précédents.

3° *Fixation de l'acide carbonique sur les carbures d'hydrogène* (2). — Acide acétique : $C^2O^4 + C^2H^2 = C^4H^4O^4$. Chaleur nulle.

En réalité il doit se produire ici, dans la réaction atomique, une absorption de chaleur, puisque deux gaz se transforment en un composé liquide, ce qui est une cause de dégagement de chaleur. Mais je raisonne seulement sur l'état actuel des systèmes.

Ce résultat, conforme à mon observation relative à l'acide formique, paraît changer de sens pour les acides plus condensés.

Ac. valérique : $C^3O^4 + C^7H^{10} = C^{10}H^{10}O^4$, chaleur dégagée + 18.

(1) Voir mes *Leçons sur les méthodes générales de synthèse*, p. 428, 1864.

(2) Même ouvrage, p. 452.

Réciproquement, la séparation de l'acide carbonique aux dépens de l'acide formique est accompagnée par un dégagement de chaleur, comme je l'ai démontré directement; aux dépens de l'acide acétique ce dégagement doit être nul; aux dépens de l'acide valérique, il y aurait absorption de chaleur. Le contraste qui existe entre ces circonstances pourrait expliquer pourquoi les homologues du formène ne s'obtiennent pas au moyen des acides homologues de l'acide acétique, en vertu d'un dédoublement aussi net que ce carbure aux dépens de l'acide acétique.

Une nouvelle fixation d'acide carbonique sur les acides à 4 équivalents d'oxygène donne naissance aux acides qui en renferment 8. Mais je ne connais qu'une seule mesure à cet égard : encore se rapporte-t-elle à l'acide oxalique, en tant que dérivé de l'acide formique, c'est-à-dire à un cas anormal



réaction conforme à une observation de M. Peligot. Chaleur = 36. — Ce chiffre doit être plus faible pour les autres acides.

La décomposition de l'acide oxalique en acide carbonique, eau et oxyde de carbone, donne lieu à une légère absorption de chaleur (9 environ), laquelle se changerait peut-être en un dégagement, si l'on pouvait éliminer les effets dus à la formation des composés gazeux.

V. *Éthers*. — La combinaison des acides minéraux avec les alcools donne lieu à des effets calorifiques marqués et qu'il est facile d'observer avec l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide nitrique. Mais il n'en est pas de même des acides organiques, les phénomènes sont ici peu prononcés. L'observation directe le prouve, et les chaleurs de combustion des éthers le confirment. En 1856, j'ai déjà appelé l'attention sur cette circonstance (1).

A ces différences dans la chaleur dégagée lors de la formation des éthers correspondent des différences analogues dans le travail nécessaire pour les décomposer. Aussi le dédoublement des éthers chlorhydrique, sulfurique, nitrique, etc., est-il souvent plus difficile à réaliser que celui des éthers orga-

(1) *Ann. de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. XLVIII, p. 341. 1856.

niques et donne-t-il lieu à des produits différents; tels que : éther simple et carbure au lieu d'alcool, éthylamine au lieu d'amide, etc.

C'est, sans doute, en raison de cette circonstance que l'équilibre d'éthérification est représenté sensiblement par les mêmes limites pour les divers alcools et acides organiques, tandis que ces limites sont fort différentes pour les acides minéraux, comme je l'ai observé.

De là, peut-être, le rôle jusqu'ici inexpliqué des acides minéraux pour favoriser l'éthérification des acides organiques; de là encore la production des éthers organiques, avec mise en liberté d'acide chlorhydrique, dans la réaction des chlorures acides sur l'alcool. Dans toutes ces circonstances, on voit se produire d'abord et de préférence l'éther dont la formation répond au moindre phénomène calorifique, c'est-à-dire au moindre changement dans l'état moléculaire des composés initiaux. Cependant, sous l'influence d'un contact prolongé le déplacement inverse peut être observé, l'équilibre finissant par être déterminé en faveur de l'acide qui donne lieu au dégagement de chaleur le plus considérable.

Si l'on cherche à préciser davantage la formation des éthers organiques, on trouve que les chaleurs de combustion *de tous les éthers* observés, à l'exception des éthers formiques, sont plus grandes que la somme des chaleurs relatives à l'alcool et à l'acide générateur : la différence s'élève souvent à $\frac{1}{8}$. Circonstance singulière qu'il me paraît difficile d'attribuer aux erreurs d'expérience (1) : elle tendrait à établir l'existence d'un travail négatif lors de la transformation du système alcool et acide, dans le système éther et eau, *pris sous sa forme actuelle*. Ce travail négatif aurait lieu comme pour l'acide formique, dans le cas d'une réaction directe, exécutée à la température ordinaire et avec le concours du temps. Doit-il être attribué à la combinaison atomique ou bien au changement d'arrangement physique? La seconde opinion me paraît plus vraisemblable (2).

(1) L'exception relative aux éthers formiques peut être regardée ici comme confirmant la règle. Je montrerai bientôt qu'elle est corrélatrice avec certaines anomalies de réactions analogues à celle des éthers chlorhydriques.

(2) Déjà le simple mélange de l'alcool ordinaire, soit avec l'acide acé-

Il serait fort intéressant de posséder des données analogues relatives aux corps gras neutres, et à la glycérine. En effet, la chaleur de combustion de l'huile d'olive, comparée à celle des acides gras, conduit pour la glycérine à un chiffre si élevé et si peu probable, dans l'hypothèse d'un dégagement de chaleur, qu'il est permis d'admettre une absorption sensible de chaleur lors de la synthèse des corps gras neutres; résultat conforme à ce qui vient d'être dit relativement aux éthers. Mais je n'insiste pas.

Venons aux éthers formés par la réunion de deux molécules alcooliques; je citerai l'éther ordinaire et l'éther éthylamylique (1).

La chaleur de combustion de l'éther ordinaire



égalerait 668, quantité qui serait très-voisine de celle de l'alcool générateur (660) d'après les nombres de MM. Favre et Silbermann. Mais Dulong indique un chiffre notablement plus fort et qui conduit au nombre (698); ce nombre s'accorde mieux avec les analogies des éthers composés. De même, l'éther éthylamylique produit 1161, et ses générateurs 1109.

La formation des éthers mixtes, aussi bien que celle des éthers à acides organiques, semblerait donc être accompagnée par une absorption de chaleur. Cette circonstance est conforme à la nécessité d'une double décomposition, produisant en vertu d'une réaction simultanée le travail nécessaire à la formation de ces éthers. Je renverrai sur ce point aux considérations relatives aux combinaisons formées avec travail négatif, et aux doubles décompositions, sujet que j'ai développé dans mes *Leçons sur les méthodes générales de synthèse*, p. 401 et suivantes

tique, soit avec les autres alcools, donne lieu à une absorption de chaleur, d'après les expériences de M. Favre.

J'ai observé le même fait pour le mélange d'acide butyrique et d'alcool. Au contraire l'acide formique et l'alcool développent de la chaleur. Le mélange de l'eau avec les éthers formique, acétique, méthylformique dégage de la chaleur.

(1) Étudié sous le nom d'éther amylique, dans le travail de MM. Favre et Silbermann.

On remarquera que, dans la formation des éthers mixtes ou composés, la production de l'eau qui s'élimine n'est pas en général accompagnée par un dégagement de chaleur, comme il conviendrait si cette formation répondait à une oxydation ; loin de là, elle serait plutôt corrélatrice d'une absorption de chaleur.

VI. *Amides*. — Il n'existe de données que pour un seul amide carboné, le cyanogène, dérivé de l'acide oxalique



Chaleur de combustion du cyanogène = 270, chiffre très-supérieur à celui de l'oxalate d'ammoniaque (175 environ). Ainsi, dans la transformation de l'oxalate d'ammoniaque en cyanogène, non-seulement la production de l'eau ne donne pas lieu à un dégagement de chaleur, mais elle est accompagnée par une absorption considérable. Résultat analogue à celui que je viens de signaler dans la formation des éthers. Réciproquement, la fixation de l'eau sur les éthers et sur le cyanogène donnera lieu à un dégagement de chaleur.

Terminons par quelques remarques qui me paraissent dignes d'attention.

Le carbone du cyanogène, s'il était libre, produirait 188 ; quantité inférieure à 270 : le cyanogène est donc un corps résoluble en éléments avec dégagement de chaleur, comme le protoxyde d'azote et l'acide hypochloreux.

Je puis démontrer qu'il en est de même de l'acide cyanhydrique, en me fondant, d'une part, sur la chaleur de combustion de l'acide formique, et d'autre part, sur ce fait que l'acide chlorhydrique concentré transforme l'acide cyanhydrique en chlorhydrate d'ammoniaque et acide formique avec un dégagement de chaleur considérable.

La chaleur absorbée lors de la formation de l'acide cyanhydrique, dans son état actuel, par suite de la réunion du carbone, de l'azote et de l'hydrogène, est supérieure à 26 calories.

Cette propriété s'accorde avec l'aptitude bien connue à se décomposer spontanément que possède l'acide cyanhydrique.

La chaleur de combustion de l'acide cyanhydrique doit dépasser 155 calories. Il faudrait connaître sa valeur exacte pour décider si la transformation du cyanogène et de l'hydrogène en

acide cyanhydrique dégage ou absorbe de la chaleur : dans tous les cas, la chaleur dégagée ne saurait dépasser 15 unités, quantité de l'ordre de celles qui répondent au changement des deux gaz en un système liquide.

Le dégagement de chaleur produit dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'acide cyanhydrique paraissant plus grand que celui qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique sur le formiate d'ammoniaque, on pourrait en conclure que la transformation du formiate d'ammoniaque en acide cyanhydrique, de même que celle de l'oxalate d'ammoniaque en cyanogène, répond à une absorption de chaleur.

Un raisonnement semblable, appliqué à la réaction des acides ou des alcalis concentrés sur les divers amides, permettra de décider par expérience si la formation des amides au moyen des sels ammoniacaux absorbe en général de la chaleur, comme je suis porté à le croire.

Jusque-là il serait sans doute prématuré d'étendre ces résultats aux autres amides. Cependant je ne puis m'empêcher de signaler l'intérêt que ces phénomènes peuvent offrir dans l'organisation animale, où les corps azotés de l'ordre des amides constituent la plupart des tissus, où les corps gras sont si répandus, et où les réactions d'hydratation ne sont ni moins fréquentes, ni moins importantes que les réactions d'oxydation.

Recherches chimiques sur la germination.

Par M. FLEURY, pharmacien aide-major, docteur ès-sciences (1).

Avant d'aborder l'étude des questions qu'il a essayé de résoudre, M. Fleury rappelle les travaux de Sénebier et Huber de Rollo, de Théodore de Saussure, de MM. Boussingault, Letellier, Persoz etc. L'auteur s'est proposé dans ce travail d'examiner quelques faits encore mal connus du phénomène de la germination; il a recherché particulièrement quel pouvait être le rôle de la matière grasse des graines oléagineuses dans la vie embryonnaire du végétal.

(1) Extrait de sa dissertation inaugurale pour le doctorat ès-sciences.

Pour doser les gaz produits pendant la germination M. Fleury a fait usage d'un appareil composé d'un tube en caoutchouc qui va puiser l'air au dehors du laboratoire et l'amène dans un flacon renfermant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré, d'un flacon contenant une solution de potasse caustique et d'un tube rempli de fragments de potasse caustique destinés l'un et l'autre, à absorber l'acide carbonique de l'air. Vient ensuite une cloche dont les bords, rodés sur un plan, sont lutés solidement sur la circonférence d'un plat verni intérieurement et extérieurement. L'intérieur de la cloche communique à l'aide d'un tube, avec un flacon qui doit fournir l'eau nécessaire à la germination. Un autre tube met la cloche en communication avec une petite éprouvette renfermant 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré suivant l'indication de M. Péligot, et avec quatre tubes en U pleins de chlorure de calcium, dont le dernier plus petit est un tube témoin. Ces tubes sont suivis d'un condenseur de Liébig renfermant une solution de potasse caustique, et de deux tubes en U remplis le premier de fragments de potasse, et le second de chlorure de calcium. Vient ensuite un tube en fer qui peut être chauffé à l'aide d'une lampe à alcool de douze becs, suivi d'un tube à chlorure de calcium, de deux tubes à potasse et de deux nouveaux tubes à chlorure de calcium. Ces tubes communiquent avec un autre tube plein de potasse en morceaux; enfin vient l'aspirateur.

Voici comment on fait fonctionner cet appareil. On laisse tomber les graines dans le plat rempli de sable lavé à l'acide chlorhydrique et calciné, on les recouvre de sable; puis le flacon qui contient de l'eau étant mis en rapport avec la cloche, on fait écouler un peu d'eau de l'aspirateur; alors la pression extérieure projette dans cette cloche l'eau en jets divergents par une petite pomme d'arrosoir qui termine le tube. La communication est ensuite interrompue à l'aide d'une pince entre l'intérieur de la cloche et le flacon contenant de l'eau. Quand on veut renouveler l'air de la cloche on serre le caoutchouc placé entre cette cloche et le tube à acide sulfurique. On chauffe au rouge le tube de fer contenant de l'oxyde de cuivre, on ouvre le robinet de l'aspirateur et on desserre les pinces.

L'air contenu dans la cloche cède alors à l'acide sulfurique

l'ammoniaque qu'il peut contenir, l'acide carbonique est retenu par la potasse, la vapeur d'eau que le courant enlève à la dissolution de potasse est fixée par le chlorure de calcium. Les gaz hydrogénés et carbonés qui se brûlent sur l'oxyde de cuivre produisent de l'eau et de l'acide carbonique qui se déposent dans les tubes suivants. Le dernier tube contient la vapeur d'eau et l'acide carbonique qui pourraient se dégager de l'aspirateur.

M. Fleury indique toutes les précautions qu'il a prises pour assurer l'exactitude des dosages. Il a soumis d'ailleurs cet appareil à une épreuve avant de commencer ses expériences. Cette épreuve a consisté à produire un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, dans un tube disposé au lieu et place de la cloche. Il résulte de ces essais préliminaires que la combustion de l'oxyde de carbone était à peu près irréprochable.

M. Fleury a fait germer 10^{cc},921 de semences de ricin et il a déterminé les quantités d'acide carbonique par combustion obtenues à partir du début de la germination. Il a reconnu dans cette première série de recherches que la quantité d'acide carbonique, va à peu près en croissant jusqu'au terme de l'opération; ainsi elle a été de 0,062 au bout de six jours, de 0,128 après dix-huit jours et de 0,451 après 35 jours.

Il résulte de ces expériences que la germination de certaines graines peut répandre dans l'atmosphère un principe hydrocarboné qui vient en augmenter encore la complexité.

Dans la seconde partie de son travail M. Fleury a étudié les changements que les graines oléagineuses éprouvent dans leur composition chimique pendant la germination. Il a opéré sur les graines de ricin, de colza, d'amandes douces et d'épuration.

Voici la marche qu'il a suivie dans l'ordre des analyses. Une certaine quantité de graines de ricin ont été enfermées dans un flacon bouché. On a déterminé sur un poids d'une douzaine de grammes l'eau renfermée dans les graines broyées par une dessiccation à 110 degrés suffisamment prolongée. 2 grammes de matières ont été mis dans un tube et réservés pour l'analyse élémentaire. Le reste a été introduit dans un appareil ingénieux, pour le dosage des matières grasses. Cet appareil est composé d'une éprouvette et d'un petit ballon communiquant entre eux

par un tube recourbé et munis l'un et l'autre d'un tube qu'on ouvre et qu'on ferme à volonté.

La matière est introduite dans l'éprouvette avec une certaine quantité de sulfure de carbone. En plongeant successivement les deux parties de l'appareil dans l'eau à 45 ou 50 degrés et dans l'eau froide le liquide passe de l'une dans l'autre. On répète ces opérations jusqu'à ce que la matière ait été épuisée complètement et l'on obtient ainsi une solution d'huile dans le ballon. Celui-ci est chauffé au bain-marie et lorsque tout le sulfure de carbone est distillé, on porte le ballon sur le plateau de la balance, et l'on obtient ainsi le poids de l'huile. Le dosage complet exige quatre ou cinq heures et l'on peut s'occuper d'autre chose pendant ce temps-là. En opérant avec le digesteur de M. Payen, comme l'auteur a essayé de le faire au début de ses recherches, il a vu la solution de l'huile dans l'éther s'écouler à travers la substance qu'il traitait avec une lenteur telle qu'il eût fallu deux jours pour faire un dosage. M. Fleury n'a trouvé que des quantités insignifiantes de substance soluble dans l'eau entraînée par l'huile.

Après avoir épuisé les semences de toute leur huile, on traitait le résidu à l'ébullition par l'eau acidulée par l'acide tartrique, dans le but de rendre insoluble la matière albuminoïde. Le liquide filtré était soumis ensuite à une légère ébullition avec l'acide chlorhydrique pour transformer en glucose la dextrose ou la gomme qu'il pouvait contenir. Cette dernière transformation est en effet, admise par tous les chimistes. La liqueur était ensuite amenée à un volume convenable, et l'on déterminait le nombre de centimètres cubes nécessaire pour décolorer 20 centimètres cubes d'une solution de tartrate de cuivre et de potasse préalablement titrée.

La matière qui restait après le traitement par l'eau était détachée du filtre, desséchée au bain-marie et traitée par une solution de potasse d'une concentration moyenne, et soumise à l'ébullition pendant un temps fort court. Après de nombreux lavages le résidu était mis en contact avec de l'acide chlorhydrique étendu (il contenait 6 grammes d'acide pour 300 centimètres cubes d'eau), qui, d'après les expériences de M. Poggiale n'attaque nullement la cellulose par une courte ébullition.

Après des lavages suffisamment prolongés on séchait et l'on pesait la matière.

M. Fleury a dosé également les matières minérales. Il a déterminé la proportion d'azote contenue dans les graines par la combustion de 1 gramme de graine en présence de la chaux sodée et en saturant l'ammoniaque par l'acide sulfurique titré. Il a employé le chromate de plomb pour l'analyse élémentaire.

Les résultats de l'analyse permettent d'énoncer comme il suit la composition des semences de ricin.

| | |
|---|---------|
| Eau. | 6,18 |
| Matières minérales. | 3,10 |
| — albuminoïdes. | 20,20 |
| Sucre et corps analogues, (pas d'amidon). | 2,21 |
| Matières grasses et résineuses. | 46,60 |
| Cellulose. | 17,99 |
| Substances indéterminées | 3,72 |
| | <hr/> |
| | 100,00. |

Cette analyse diffère beaucoup de celle qui a été donnée par Geiger, ce qui n'a rien d'étonnant si l'on considère qu'elle date du commencement de ce siècle, et qu'alors les méthodes analytiques n'étaient pas très-exactes.

L'analyse ultime a donné :

| | | |
|-----------------------------|---------|---------|
| Eau. | 6,1800 | } 93,82 |
| Matières minérales. | 3,1000 | |
| Azote. | 3,2330 | |
| Carbone. | 57,4120 | |
| Hydrogène. | 8,2716 | |
| Oxygène. | 21,8034 | } |
| | <hr/> | |
| | 100,00 | |

On a déposé dans deux grandes bassines, contenant du sable un peu grossier, huit lots de graines pesant chacun de 6 à 7 grammes; le sable a été maintenu constamment humide pendant toute la germination. De cinq en cinq jours on prenait un de ces lots pour l'examiner. On retranchait du poids de la matière mise en expérience le poids des graines qui n'avaient point germé. Mais ce poids n'a pu être évalué qu'approximativement en multipliant le nombre des graines par le poids d'une graine n'ayant point séjourné dans le sable humide. Le tableau sui-

vant fait connaître les différentes quantités de principes que fournissent 100 parties de graines pesées avant la germination.

| ÉPOQUES à partir du début. | | MATIÈRES grasses. | SUCRE et analogues. | CELLULOSE. | MATIÈRES. albuminoïdes. |
|-------------------------------|---|----------------------|---------------------------|------------|----------------------------|
| Début. | 1 | 46,60 | 2,21 | 17,99 | 20,20 |
| 6 jours. | 2 | 45,90 | — | — | — |
| 11 — | 3 | 41,63 | — | — | — |
| 16 — | 4 | 33,15 | 9,95 | — | — |
| 21 — | 5 | 7,90 | 18,47 | — | — |
| 26 — | 6 | 10,3 | 17,72 | — | — |
| 31 — | 7 | 10,28 | 26,90 | 29,99 | 20,31 |

Dans ce tableau les trois dernières analyses ont porté sur des graines qui étaient à peu près dans le même état de germination; la température s'était abaissée subitement vers la fin, alors que le n° 5 était plus avancé que les autres. La proportion de matière grasse y est à son minimum, sans que la quantité de sucre soit à son maximum.

Le dosage de l'azote et l'analyse élémentaire des graines germées, ont fourni les résultats suivants :

| | |
|-----------------------------|---------|
| Matières minérales. | 8,10 |
| Azote. | 3,25 |
| Carbone. | 40,52 |
| Hydrogène. | 5,7256 |
| Oxygène. | 40,0144 |
| | <hr/> |
| | 92,62 |

On a supposé que la graine n'a rien perdu des matières minérales qu'elle contenait auparavant.

La perte de matière sèche a été de 1, 20 pour 93, 82, soit 1, 466 pour 100. Elle a porté principalement sur le carbone et il y a eu gain d'oxygène. On peut admettre que la proportion d'azote est restée invariable.

L'analyse du colza a donné les résultats suivants:

[Analyse immédiate.]

| | |
|--|--------|
| Eau. | 8,081 |
| Matières minérales. | 2,918 |
| Matières albuminoïdes. | 19,078 |
| Sucre et corps analogues (pas d'amidon). | 7,232 |
| Matières grasses et résineuses. | 46,001 |
| Cellulose. | 8,258 |
| Substances indéterminées. | 7,721 |
| | <hr/> |
| | 100,00 |

Analyse élémentaire.

| | | |
|-----------------------------|--------|---------|
| Eau | 8,081 | } 91,92 |
| Matières minérales. | 2,918 | |
| Carbone. | 59,803 | |
| Hydrogène. | 8,895 | |
| Oxygène. | 17,137 | |
| Azote | 3,166 | |

L'analyse des graines après la germination, a montré que la destruction de la matière n'a jamais atteint même la moitié de celle qui existe dans 100 parties de graines. L'augmentation de sucre n'a pas été en conséquence très-considérable. Dans une expérience il y a eu même une diminution, ce qui permet de supposer que le sucre s'est transformé partiellement en cellulose.

L'analyse élémentaire a fait voir que la perte de matière organique, a été de 2, 648 pour 91, 919, soit 2, 881 pour 100. Il y a eu gain d'oxygène et l'azote n'a pas sensiblement varié.

La composition des amandes douces peut être représentée par

| | |
|--|--------|
| Eau. | 6,488 |
| Matières minérales. | 3,058 |
| Sucre et corps analogues (pas d'amidon). | 6,290 |
| Matières albuminoïdes. | 23,246 |
| Cellulose. | 4,687 |
| Matières grasses. | 54,090 |
| Substances indéterminées. | 2,147 |
| | <hr/> |
| | 100,00 |

Après la germination la perte de matière organique a été de 1,222 pour 100.

Dans les expériences que M. Fleury a faites sur les semences d'épurre (*euphorbia lathyris*), la perte de matière a été pendant la germination de 3, 398 pour 100.

On voit d'après les expériences de l'auteur, que la matière grasse accumulée dans les graines, ne fournit pas seulement des aliments à la combustion respiratoire du végétal pendant la germination, mais elle lui procure de nouveaux matériaux dont il a besoin pour s'accroître.

Le premier produit de la transformation paraît être le sucre ou la dextrine; ceux-ci s'organisent ensuite en cellulose, en perdant les éléments d'un ou de deux équivalents d'eau. Quelquefois le passage à ce dernier état est si rapide, qu'on peut difficilement saisir la transformation précédente, comme dans le colza.

L'action de l'oxygène de l'air ne se borne pas à brûler le carbone et l'hydrogène qui se trouvent en excès dans les corps gras et résineux pour les amener à la composition des hydrates de carbone, tels que le sucre et la cellulose. L'expérience a montré que l'influence oxydante va plus loin; elle fixe l'oxygène sur la matière grasse. Aussi trouvons-nous qu'un certain poids de graines acquiert toujours de l'oxygène pendant la germination. Cette absorption imprime un caractère tout particulier à cette transformation végétale étudiée dans les graines oléagineuses. Théodore de Saussure avait déjà constaté ce fait à l'aide d'analyses eudiométriques qui pouvaient encore laisser quelques doutes dans l'esprit. De son côté, M. Boussingault a obtenu de tout autres résultats en opérant sur des semences dépourvues d'huile. Ainsi pour 100 parties de trèfle et de froment, la perte a été dans les expériences de M. Boussingault, de 6, 819 pour le trèfle, et de 3, 034 pour le froment. Les graines amylacées perdent donc beaucoup plus de leur poids que les graines oléagineuses; c'est que la combustion du carbone doit être accompagnée de la disparition des éléments de l'eau, pour que les principes immédiats conservent la composition des hydrates de carbone ordinaires.

Si l'on compare l'organisme végétal à l'organisme animal, en tant que brûlant du carbone et de l'hydrogène dans des conditions à peu près semblables, les expériences de M. Letellier sur

des tourterelles soumises à l'inanition, peuvent fournir les éléments de cette comparaison; mais il faut admettre qu'elle ne doit porter que sur les graines à germination rapide comme le colza; ou même le ricin placé dans de très-bonnes conditions. Or, on calcule que 100 parties en poids d'animal, perdent par jour 1, 488 de graisse. 100 parties de colza perdent en sept jours 17, 66 de matière grasse, soit 2, 52 par jour. Une expérience faite sur le ricin a montré que 100 grammes perdent par jour 4, 29 de matière grasse.

Il résulte bien évidemment des rapprochements qui précèdent, que la disparition des matières grasses est plus rapide dans la graine que dans l'animal, quoique celui-ci ait une température bien plus élevée.

Quant à l'acide carbonique, produit par heure pendant la germination, on trouve qu'il est inférieur en quantité à celui qui se dégage dans la respiration des oiseaux et des petits mammifères, mais qu'il devient supérieur lorsque le poids de ces mammifères se rapproche d'un kilogramme.

P.

Sur le lait de la chamelle à deux bosses;

Par M. CHATIN.

Le lait que m'a confié M. Ruz de Lavison, directeur du Jardin d'acclimatation, est d'un intérêt spécial par sa composition. Sa richesse en principes nutritifs et la nature particulière de son élément butyreux se révèlent tout d'abord par ses signes physiques.

D'une saveur agréable et sans odeur appréciable, le lait de la chamelle frappe les yeux par sa *blancheur parfaite*; même en couche très-mince, il *couvre* bien le verre sur la paroi duquel on l'épand. A cet égard on pourrait dire qu'il est au lait de vache ce qu'est la peinture à la fine céruse à celle au blanc de zinc. La raison de ce fait est d'ailleurs fournie par l'observation microscopique, de laquelle il ressort que les globules gras du lait de chamelle sont beaucoup plus nombreux et au moins de moitié plus *petits* que ceux du lait de vache. Et ce qui

achève de prouver que la blancheur parfaite, l'opacité très-grande du lait de chamelle tiennent au petit volume des globules (ces globules n'ont que de $\frac{1}{100}$ de millimètre à $\frac{1,5}{100}$ de diamètre; ceux du lait de vache présentent au contraire de $\frac{3}{100}$ à $\frac{5}{100}$ de millimètres, parfois plus) plutôt qu'à la proportion de la matière grasse, c'est que ce lait, dans lequel j'ai trouvé $\frac{36}{1000}$ de beurre, n'est pas sensiblement plus gras que la plupart des laits de vaches.

La densité du lait de chamelle soumis à mon examen était considérable (1,042 au lieu de 1,030 à 1,034 que donne le lait de vache), et, circonstance à noter, cette densité considérable m'a paru se rattacher essentiellement à la richesse du lait en lactine ou sucre de lait. La proportion de ce dernier était, en effet, de $\frac{58}{1000}$, tandis qu'elle est, en moyenne, de $\frac{50}{1000}$ dans le lait de vache.

Enfin, les matières protéiques (caséum et albumine) entraient ensemble pour $\frac{40}{1000}$ dans le poids total du lait de chamelle, qui, sous ce rapport, était encore un peu plus riche que le lait de vache.

En somme, le lait de chamelle se présente comme très-riche en éléments nutritifs, matières azotées, beurre, lactine surtout. On peut, en outre, conjecturer de l'état extrême de division de la matière grasse, que celle-ci est d'une digestibilité plus facile, d'une absorption plus rapide.

De l'acide valérique et des valérates de quinine et de zinc.

Par M. F. CERESOLI, pharmacien à Paris.

L'acide valérique est tantôt le produit de la nature, tantôt le produit de l'art. Lorsqu'il est le produit de l'art, il résulte ou de l'action de l'acide chromique ou du bichromate de potasse sur l'alcool amylique, ou de l'action prolongée de l'acide azo-

tique sur quelques corps gras, ou de l'action simultanée de la chaleur et de l'acide sulfurique et du chromate de potasse sur certains corps, ou enfin de la réaction complexe d'une espèce de fermentation.

L'acide valérique, lorsqu'il est obtenu par la distillation de la racine de valériane, et c'est alors qu'il est le produit de la nature, est pur; mais lorsqu'il est obtenu par d'autres procédés, il contient toujours de l'acide butyrique. Si l'alcool amylique qu'on emploie pour obtenir l'acide valérique contient de l'hydrate de tétrile, celui-ci se change en butyrate de potasse lorsqu'on emploie l'hydrate de potasse comme corps oxydant. Le résultat de la métamorphose des parties sucrées et amylacées de plusieurs substances sont l'acide valérique et l'acide butyrique, soit que ces deux acides se produisent tous les deux dans le même temps, soit que l'un présente une modification de l'autre.

Et je suis porté à croire à cette modification, lorsque je sais que le valérate de potasse soumis à l'action de la pile électrique se change en butylène.

M. Gerhardt est d'avis que l'acide valérique n'existe pas dans la racine de valériane, mais qu'il est le résultat de l'action oxydante de l'air sur le valérol.

M. Pierlot, au contraire, dit que l'acide valérique préexiste dans la racine de valériane.

Dans le but de savoir à laquelle de ces deux opinions il fallait s'arrêter, voici le procédé que j'ai suivi, et je laisse aux chimistes à prononcer si ce procédé a été bien choisi.

La racine de valériane à peine retirée de la terre a été lavée à l'eau distillée pour en séparer la terre adhérente. Elle a été pilée dans un mortier de marbre et ensuite soumise à la presse. Le liquide tombait dans une solution de carbonate de soude.

Une odeur très-prononcée d'acide valérique, pendant qu'on pilait la racine, me faisait croire à l'existence de cet acide. Une légère effervescence se manifestait dans le flacon où tombait le suc. La racine étant épuisée, la totalité du liquide a été filtrée.

La liqueur, décolorée par le charbon animal et concentrée, a été soumise à la distillation avec quelques gouttes d'acide sulfurique pur. Cet acide a décomposé le valérate, et l'acide valérique a été entraîné par la vapeur d'eau.

L'acide valérique obtenu par la distillation de la racine de valériane est le seul qu'on devrait employer pour obtenir les valérates à l'usage thérapeutique, car l'acide valérique obtenu par d'autres moyens fournit des sels qui contiennent toujours des butyrates.

Pour obtenir des valérates à l'usage thérapeutique, deux procédés ont été proposés, le premier par voie directe, l'autre par double décomposition. Voici les raisons qui m'ont engagé à m'éloigner du procédé par voie directe pour la préparation des valérates de quinine et de zinc, quoiqu'il soit le plus communément employé.

D'abord ce procédé est très-long, et ensuite on est obligé de laisser la solution alcoolique de quinine à une température de $+ 50^{\circ}$, ce qui entraîne une perte considérable d'alcool. Nous avons donc perte de temps et d'une partie des matières employées. En outre, la quinine pure qu'on obtient ordinairement par la décomposition du sulfate basique de quinine par l'ammoniaque affecte quelquefois la forme résinoïde, ce qui donne à la solution alcoolique une teinte verte que conservent les cristaux de valérate obtenu. On est obligé par conséquent de redissoudre plusieurs fois ces cristaux afin de les avoir incolores.

La préparation de valérate de quinine par voie directe présente un autre inconvénient que voici : les dernières portions d'acide valérique éprouvent une grande difficulté à se combiner à la quinine dissoute dans l'alcool, soit parce qu'elles sont trop étendues, soit parce que quelques portions de quinine se trouvent emprisonnées dans les cristaux de valérate qui s'est formé.

Le procédé par double décomposition proposé par quelques chimistes, quoique plus expéditif, laisse encore des lacunes. On a proposé d'employer les valérates de chaux ou de baryte pour décomposer le sulfate de quinine ou le sulfate de zinc, mais le sulfate de baryte et le sulfate de chaux étant insolubles, on est obligé d'employer l'alcool pour dissoudre le valérate de quinine ou le valérate de zinc et de perdre presque tout l'alcool pour faire cristalliser ces sels.

Pour obvier à tous ces inconvénients, voici le procédé que je propose pour préparer ces deux sels :

Valérate de quinine.

Acide valérique monohydraté. 100 gr.
Eau distillée. 200 —

On mélange l'acide à l'eau.

On fait une solution concentrée de carbonate de soude qu'on ajoute à l'acide valérique jusqu'à obtenir une légère réaction alcaline. On filtre.

D'un autre côté, dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, on dissout 200 grammes de sulfate de quinine basique, et l'on élève la température jusqu'à $+ 48^{\circ}$. La solution du sulfate de quinine étant achevée, on y verse la solution du valérate de soude. On agite quelques instants et l'on retire du feu. Après vingt-quatre heures, on décante et on lave les cristaux de valérate de quinine avec l'eau distillée à la température de $+ 36^{\circ}$. On continue le lavage jusqu'à ce que les eaux ne donnent plus les réactions de la soude. Il ne faut pas employer l'eau bouillante, parce que celle-ci décompose le valérate de quinine.

Valérate de zinc.

Oxyde de zinc pur. 100 gr.
Acide sulfurique à $+ 66^{\circ}$ 100 —

On délaye l'oxyde de zinc dans 5 parties d'eau distillée, et l'on ajoute peu à peu l'acide sulfurique; la réaction est très-vive, la température s'élève beaucoup et finit par laisser le sulfate de zinc cristallisé, qu'on redissout dans 400 parties d'eau distillée.

D'autre part, on prend :

Acide valérique monohydraté. . 350 gr.

On le mélange avec le double de son poids d'eau distillée, et l'on ajoute du carbonate de soude jusqu'à ce qu'il donne des signes d'alcalinité aux réactifs.

Dans la solution de sulfate de zinc chauffée à $+ 36^{\circ}$, on verse le valérate de soude, on agite quelques instants et l'on retire du feu.

Après vingt-quatre heures on décante, on lave les cristaux,

et en évaporant les eaux mères on obtient des nouveaux cristaux qu'on réunit aux premiers, et on les lave à l'eau chaude jusqu'à la solution complète du sulfate de soude.

Note sur du valérianate de quinine mélangé d'atropine.

Par M. A. COMMAILLE, pharmacien aide-major (1).

Le premier accident causé par ce valérianate de quinine a été observé par M. le docteur Gros, professeur suppléant à l'École de médecine d'Alger, qui l'avait prescrit sous forme pilulaire, associé à une très-petite quantité d'extrait de jusquiame. Le second accident s'est produit chez une cliente de M. le docteur Vincent, médecin-major de première classe à l'hôpital militaire du Dey; le sel de quinine, cette fois, avait été donné tout simplement en paquets, sans addition d'aucun genre.

Les symptômes observés par ces deux honorables praticiens reproduisaient exactement ceux que détermine la belladone ou l'atropine, et M. le docteur Vincent, en me priant d'examiner un paquet du valérianate adultéré, m'indiquait nettement que j'y trouverais de l'atropine.

Voici comment j'ai opéré :

Le valérianate de quinine a été dissous dans de l'eau acidulée par l'acide tartrique; j'ai ajouté peu à peu à cette solution du bicarbonate de soude pulvérisé; quand il ne s'est plus produit d'effervescence, j'ai agité le liquide aqueux avec de l'éther purifié, qui a été ensuite enlevé par décantation, et son évaporation spontanée a laissé un résidu amorphe.

Jusque-là j'ai suivi pas à pas le procédé général de M. Stas pour la recherche des alcaloïdes.

(1) M. Commaille, pharmacien aide-major à l'hôpital du Dey à Alger, nous adresse la note suivante sur le procédé dont il s'est servi pour séparer l'atropine de la quinine et constater la présence de ces deux alcaloïdes en opérant sur une très-faible proportion de matière.

Une circonstance toute fortuite et encore inexpliquée ayant donné lieu au mélange d'une certaine quantité d'atropine avec du valérianate de quinine, l'emploi de ce sel a déterminé chez deux malades des symptômes d'empoisonnement; de là les recherches de notre honorable confrère.

Mais dans le cas actuel, il me fallait séparer deux alcalis organiques. Pour y arriver, je me suis basé : 1° sur la différence de solubilité dans l'eau de la quinine et de l'atropine ; 2° sur la séparation des substances cristallisant dans des systèmes différents, ou bien dont l'une est amorphe, tandis que l'autre est cristallisable.

Le résidu provenant de l'évaporation de l'éther a été dissous dans l'alcool très-concentré ; puis, quand la solution a été complète, j'y ai versé goutte à goutte de l'eau distillée ; il s'y est produit un abondant précipité de quinine. J'ai laissé le liquide se concentrer spontanément, et lorsqu'il a été réduit à une très-grosse goutte, je l'ai fait tomber sur un verre de montre qui a été placé sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique. Il est resté deux produits distincts : un vernis résinoïde, entièrement formé par la petite quantité de quinine en dissolution dans la goutte aqueuse, et deux amas isolés constitués par des aiguilles très-blanches, nacrées, qui devaient être de l'atropine.

Un des amas a été dissous à l'aide d'une flèche de papier à filtrer humecté, que M. le docteur Vincent a porté immédiatement sur la conjonctive d'une personne. Bientôt il y a eu une dilatation énorme de la pupille, qui a persisté pendant plus de vingt-quatre heures.

J'ai dissous l'autre paquet de cristaux aiguillés dans une très-petite quantité d'eau ; l'eau iodée y a déterminé un précipité rouge brique, donné comme caractéristique de l'atropine.

Ces résultats ont été obtenus avec 0^{gr},5 de valérianate de quinine impure.

Sur le sucre de palmier.

Par M. DE VAY.

Quand j'ai fait en 1857 mon voyage de la Hollande à Java, j'ai séjourné un mois à Ceylan, et j'y ai pris connaissance du *borassus flabelliformis*, appelé vulgairement palmier de Palmyre par les Anglais établis à Ceylan, et entre les produits de l'industrie indigène, j'ai surtout remarqué le sucre vendu par les

naturels du pays sous le nom de *jaggery*. Le grand nombre des arbres dont je viens de parler m'a amené, dans une conversation avec des personnes qui ont des intérêts à Ceylan, à exprimer l'idée qu'il serait possible de faire de ces arbres une culture régulière pour en extraire une grande quantité de sucre. Mais comme mon séjour à Ceylan n'était que temporaire, et comme de plus je n'avais ni instruments ni appareils pour faire les recherches nécessaires, je ne me suis occupé de cette question que lorsque, ayant pénétré dans l'intérieur de Java, mon attention fut éveillée sur la grande quantité de sucre que les Javanais qui habitent le *Preanger Regentschappen* retirent du palmier d'Aren (*arenga saccharifera*). M. le professeur Reinwardt avait affirmé que ce sucre était simplement du glucose, mais j'ai reconnu que, quoique les indigènes l'extraient par un procédé grossier et tout à fait primitif, il contient cependant une grande proportion de sucre de canne. Voici ce procédé : « Aussitôt que le palmier commence à fleurir, on coupe une partie de la tige qui porte la fleur ; alors il sort de l'entaille ainsi faite un jus qui contient du sucre et que l'on recueille dans des tubes faits de cannes de bambou, préalablement exposés à la fumée pour empêcher la fermentation du jus, qui, sans cette précaution, se produirait trop rapidement sous la double influence de la chaleur du climat et de la présence d'une matière azotée. Le jus ainsi obtenu est immédiatement versé dans des bassines creuses de fer, chauffé au feu et épaissi par l'évaporation, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide se solidifie quand on l'expose au froid en la faisant tomber sur une surface refroidie ; arrivé au degré voulu de concentration, révélé par cette épreuve, on verse tout le contenu de la chaudière dans des formes ou grands lozanges prismatiques. On obtient ainsi annuellement plusieurs milliers de livres de sucre. J'ai recueilli une portion du jus dans une bouteille de verre propre, et j'ai reconnu que le jus non altéré ne contient pas du tout de glucose, mais il contient un principe azoté qui, avec la chaleur du climat, ne tarde pas à convertir en glucose une partie du sucre de canne. Pour prouver, sans employer aucun moyen artificiel, que le jus du palmier d'Aren contient du sucre de canne pur, j'ai recueilli une partie du jus qui exsudait de l'arbre, en le faisant couler

directement dans l'alcool; le principe azoté dont j'ai parlé est éliminé sur-le-champ par la coagulation. Un mélange ainsi obtenu de parties égales de jus et d'alcool a été, après filtration, évaporé au bain-marie jusqu'à consistance de sirop. J'ai apporté avec moi ce sirop en revenant de Java chez moi, et pendant le voyage le sirop s'est solidifié, en présentant de beaux cristaux bien définis de sucre de canne, qui ont été reconnus comme tels immédiatement par tous les connaisseurs. Au congrès de Giessen, j'ai parlé de la préparation du sucre de palmier comme le seul mode rationnel d'obtenir le sucre à l'avenir, en m'appuyant sur les raisons suivantes : le sucre, *par lui-même*, n'étant composé comme il l'est à l'état de pureté que de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, n'enlève rien au sol; mais les plantes que l'on cultive aujourd'hui pour en retirer le sucre, savoir : la *beta vulgaris* et la *canna indica*, ont besoin pour se développer d'une grande proportion des substances du sol où elles croissent; d'où il suit que leur culture appauvrit le sol. Mais ce n'est pas là le moindre mal; ce qui est pire, c'est que l'espace occupé maintenant par les betteraves en Europe, et par les cannes à sucre entre les tropiques, pourrait et devrait servir à la culture du froment ou des fourrages en Europe, à la culture du riz sous les tropiques; et c'est mon opinion que, en raison de l'accroissement constant de la population en Europe et en Asie, le temps n'est pas éloigné où il sera absolument nécessaire de consacrer à la culture du blé et du riz l'espace de terrain occupé aujourd'hui par la betterave et la canne à sucre, pour répondre aux besoins croissants de ces articles de consommation. Tandis que la canne à sucre et la betterave exigent un sol propre aux céréales, le palmier d'Aren prospère sur des terrains tout à fait impropres à cette culture, tellement impropres, qu'on essaierait vainement d'y faire croître le riz ou les céréales; le palmier d'Aren abandonne les vallées profondes de Java, s'éloignant dans quelques parties de l'île des bords de la mer pour s'avancer vers l'intérieur, où l'on trouve ce palmier disposé en groupes, et il est très-possible de faire de riches plantations de ce bel arbre. Il y a un inconvénient, mais qui n'est pas bien sérieux : c'est que l'arbre doit avoir onze ou douze ans pour être propre à fournir du sucre. Mais lors qu'il en fournit, l'opération

peut être faite pendant plusieurs années, et la préparation du sucre devient une industrie continue, et non interrompue comme elle l'est aujourd'hui. D'après mon calcul, un champ de 30 ares planté de ces arbres produirait annuellement 24,000 kilogrammes de sucre avec un sol tout à fait impropre à toute autre espèce de culture.

SOCIÉTÉS SAVANTES.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Recherches chimiques sur la betterave;

Par M. B. CORENWINDER.

Quoique la betterave ait acquis une importance considérable à cause du développement immense qu'elle a imprimé à l'industrie nationale et à l'agriculture, on a fait peu de recherches sur sa constitution chimique. On n'ignore pas que celle-ci varie en raison des circonstances, mais on ne possède pas d'éléments suffisants pour apprécier les limites de ces variations. On n'a que des indices vagues sur les modifications que la nature du sol, les engrais, impriment à la composition chimique des éléments minéraux que cette racine renferme; je crois même qu'il n'existe dans la science qu'une seule analyse des cendres de la betterave, laquelle a été faite par MM. Boussingault et Payen.

Ayant été conduit, par les intérêts de mon industrie, à me livrer depuis plusieurs années à des recherches sur ce sujet, je pense qu'il peut être utile de faire connaître quelques-unes de mes analyses, celles au moins qui présentent les caractères les plus significatifs.

ANALYSES DES BETTERAVES.

| | Rau. | Sucre. | Alumine, cellulose, etc. | Matières minérales. | 32,362 | 20,499 | 4,963 | 10,861 | • | 4,240 | 25,006 | La matière insoluble se compose de phosphate de chaux et de phos- phate de magnésie, car- bonate de chaux, si- |
|--|-------|--------|-----------------------------|------------------------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--|
| 4. Betteraves fumées avec du guano à Quenoy-sur-Denis. | 85,55 | 10,08 | 3,644 | 0,716 | 32,362 | 20,499 | 4,963 | 10,861 | • | 4,240 | 25,006 | |
| 5. Collets de betteraves n° 3 | 85,30 | 9,72 | 4,167 | 0,803 | 27,832 | 22,745 | 5,160 | 15,522 | • | 4,614 | 24,627 | |
| 6. Betteraves des marais de Saint-Omer fumées avec du limon | 85,65 | 9,52 | 4,091 | 0,729 | 25,618 | 26,268 | 6,923 | 11,309 | • | 4,543 | 25,339 | |
| 7. Betteraves des relais de mar de Dunkerque non fumées. | 86,08 | 8,80 | 4,532 | 0,868 | 31,241 | 19,786 | 6,917 | 8,108 | • | 4,934 | 19,427 | |
| | 86,76 | 8,66 | 5,773 | 0,867 | 6,126 | 30,632 | 10,813 | 9,089 | • | 4,920 | 41,440 | |
| | 88,74 | 6,82 | 3,418 | 0,972 | • | 34,456 | 4,787 | 32,877 | 7,892 | 4,172 | 15,326 | |
| | 87,26 | 7,15 | 4,312 | 1,878 | 7,714 | 39,644 | 2,760 | 30,974 | • | 3,843 | 14,868 | |
| | 89,70 | 5,22 | 4,309 | 0,871 | 18,599 | 30,277 | 4,468 | 20,807 | • | 3,213 | 22,790 | |
| | 84,72 | 11,00 | 3,310 | 0,770 | 54,428 | 4,931 | 4,084 | 14,471 | • | 0,747 | 22,989 | |
| | 78,56 | 12,75 | 6,450 | 1,200 | 44,999 | 5,562 | 6,037 | 16,145 | • | 0,585 | 24,672 | |

Ces analyses sont intéressantes à plusieurs titres :

1° Pour la physiologie végétale : elles montrent dans quelles limites peuvent varier les éléments d'une même plante, car ces variations ne sont pas spéciales à la betterave, elles se présentent pour les autres racines et même pour les fruits des pays tempérés et ceux des régions tropicales.

2° Pour le fabricant de sucre : il ne doit pas ignorer combien la proportion de sucre est différente d'une betterave à une autre. J'ai eu l'occasion d'en examiner qui ne contenaient que 2 à 3 pour 100 de sucre ; au contraire il m'est arrivé, notamment en Allemagne, d'en trouver qui avaient une richesse saccharine de 15 à 18 pour 100.

On voit par ces exemples combien il importe, avant de construire une usine dans une localité, de se préoccuper de la richesse en matière sucrée que la betterave peut y acquérir.

3° Pour le raffineur de potasse et le fabricant de salpêtre : il leur est utile de connaître les localités où les salins de betteraves sont riches en sels de potasse. C'est pourquoi j'ai représenté les matières salines dans l'état où elles se séparent par la cristallisation.

Les personnes qui n'ont pas eu l'occasion d'analyser des salins de betteraves seront étonnées de voir l'énorme différence qui existe entre les cendres de diverses localités, au point de vue du carbonate de potasse qu'on peut en extraire. On ne manquera pas d'observer que lorsque le carbonate de potasse est en abondance, le carbonate de soude diminue. Aussi les manufacturiers qui exploitent les salins de betteraves savent-ils qu'il importe, dans leur évaluation, de ne pas se contenter du titre alcalimétrique des potasses brutes du commerce, mais qu'il faut en faire une analyse complète pour connaître leur teneur en sels de potasse.

Je développe dans mon mémoire les considérations qu'on peut tirer de mes analyses au point de vue de l'agriculture.

*Sur l'électricité développée dans les eaux sulfureuses
de Bagnères-de-Luchon.*

Par M. E. LAMBRON.

Par suite d'expériences nombreuses auxquelles je me suis livré, depuis huit mois, pour rechercher s'il se développait de l'électricité dans les eaux minérales de Luchon, je crois être arrivé à des résultats intéressants qui ouvrent une voie nouvelle à l'étude de ces eaux.

Il pourrait y avoir intérêt pour la science à démontrer qu'un courant électrique se produit toutes les fois que les eaux minérales sont mises en rapport soit avec le sol, soit avec un autre liquide, c'est-à-dire toutes les fois qu'on forme avec elles, ainsi qu'on l'a exclusivement fait jusqu'ici, un véritable *couple composé*. Mais ce qui importait le plus était de savoir s'il se développe de l'électricité dans le sein même de ces eaux, indépendamment de tout contact avec un milieu quelconque, autrement dit, dans les conditions mêmes où elles sont employées. C'est le but que je me suis proposé, et voici les résultats auxquels j'ai été conduit :

1° De l'eau sulfureuse, reçue dans un vase en verre ou dans une baignoire, présente un excès d'électricité *positive* dans ses couches supérieures soumises à des transformations chimiques incessantes sous l'influence de l'air et de l'acide carbonique qu'il contient, et dans ses couches profondes, moins altérées, un excès d'électricité *negative*. On s'en assure en plaçant une lame de platine non polarisée et bien isolée au fond du vase, et une seconde lame semblable et d'égale surface dans les couches superficielles, puis en fermant le circuit après avoir placé au milieu un galvanomètre. La déviation de l'aiguille indique qu'un *courant électrique* circule dans ce circuit extérieur des couches superficielles vers les couches profondes.

2° La *durée* de ce courant paraît éphémère, parce que les lames se polarisent assez vite; mais on constate sa persistance pendant même plusieurs jours, tant que les eaux n'ont pas perdu entièrement leur principe sulfureux, si l'on a soin de dépolariser les lames ou d'en prendre de nouvelles à chaque essai expérimental.

3° L'intensité du courant n'est pas en corrélation rigoureuse avec le degré de température des eaux des différentes sources, mais il est en rapport direct avec leur richesse sulfureuse.

4° La *décroissance* de l'intensité du courant ne présente pas une marche semblable dans toutes les eaux; elle n'est pas proportionnelle à leur richesse sulfureuse et au temps écoulé, mais au plus ou au moins de rapidité avec laquelle les eaux s'altèrent sous l'influence de l'action de l'air.

5° Lorsqu'une personne est dans un bain, les parties plongées dans les couches profondes se chargent d'électricité *négative*, et les parties baignées par les couches superficielles, ainsi que les parties complètement émergées, d'électricité *positive*. On le constate avec des lames de platine disposées comme ci-dessus, et appliquées réciproquement sur les différents points du corps.

Les eaux sulfureuses forment donc à elles seules un *couple simple*, par suite de la superposition de couches liquides qui s'altèrent inégalement. Lorsque le corps est plongé dans le bain, il ferme le circuit interpolaire à la manière des lames métalliques des appareils simples employés par Bucholz ainsi que par M. Becquerel. Un bain, dans ces conditions, forme par conséquent un véritable appareil électro-chimique simple.

6° Lorsqu'on applique les eaux sulfureuses en douche, la partie du corps frappée est *négative*, et les autres parties sont *positives*. Si l'on donne à la fois deux douches de température différente, la partie qui reçoit la plus chaude est *négative* et l'autre *positive*.

7° Les eaux sulfureuses *transportées* donnent des résultats à peu près semblables. Leurs effets électriques offrent également une assez longue durée, en rapport du reste avec le temps nécessaire à leur complète désulfuration; seulement, les courants ont beaucoup moins d'intensité. Ces eaux présentent en outre cette particularité, que la plus grande intensité du courant ne se montre pas aussitôt qu'elles sont versées dans un vase et exposées à l'air, mais quelques instants après, lorsque les décompositions et recompositions chimiques opérées sous l'influence de l'air sont en pleine activité. Avec les eaux observées à la source, au contraire, la plus grande intensité du courant a

lieu aussitôt leur arrivées à l'air, comme si, à cet état naissant leurs éléments minéraux étaient plus aptes aux transformations chimiques.

8° Il y a lieu de croire que les courants électro-chimiques des eaux sulfureuses ne sont pas sans avoir une certaine action sur l'économie humaine : c'est ce qu'il faudra démontrer, actuellement que leur existence est bien constatée.

Machine électrique à plateau en soufre,

Par M. RICHA.

On sait que M. Ch. Sainte-Claire Deville a trouvé que si l'on fond du soufre à plusieurs reprises et qu'on le refroidisse brusquement, il se change en soufre rouge. J'ai de plus remarqué qu'en coulant du soufre qui a ainsi cristallisé plusieurs fois dans des circonstances particulières de refroidissement, il prend une sorte de trempe, et que cet état moléculaire semble permanent. J'ai pu obtenir des plaques ou des disques en soufre de 2 à 3 centimètres d'épaisseur et de plus de 1 mètre de diamètre. Ces disques offrent une certaine ténacité et sont un peu plus fragiles que le verre; mais n'étant pas hygroscopiques et pouvant être obtenus à très-bas prix, ils peuvent être employés avantageusement dans la construction des machines électriques à frottement. Plusieurs de ces machines sont construites depuis plus d'un an et fonctionnent très-régulièrement.

Une de ces machines est mise sous les yeux de l'Académie par M. Becquerel, ainsi qu'un disque isolé qui se prête mieux à l'examen.

Sur une combinaison nouvelle d'eau et de carbonate de chaux.

Par M. J. PELOUZE.

J'ai appelé, il y a trente ans, l'attention des chimistes sur certaines réactions qui, bien que s'accomplissant dans les limites inférieures de l'échelle thermométrique au contact de matières de nature et de proportions semblables, donnent lieu cependant à la formation de substances très-différentes.

Ainsi, à — 15 degrés le bioxyde d'azote s'unit à un sulfite alcalin pour produire un nitrosulfate, tandis qu'à 0 degré ce gaz est complètement détruit et qu'au lieu d'un sel nouveau on obtient un sulfate neutre et du protoxyde d'azote.

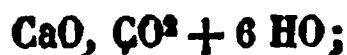
Je conclusais de ce fait remarquable et peut-être sans analogue à cette époque, qu'on parviendrait à obtenir à de très-basses températures des combinaisons nouvelles, qui, bien que peu stables, n'en offriraient pas moins une composition et des propriétés définies.

Les expériences dont j'ai l'honneur d'entretenir l'Académie confirment ces prévisions.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique dans de l'eau de chaux refroidie à 0 degré ou à + 1 ou 2 degrés, le précipité qui se forme, d'abord léger et floconneux, se change bientôt en une poudre lourde et cristalline à facettes brillantes.

Ce précipité, lavé à l'eau glacée, séché sur du papier buvard à une température aussi basse que celle à laquelle il a pris naissance, contient une quantité d'eau constante qui s'élève à 52 pour 100 du poids du sel hydraté; elle correspond exactement à 6 équivalents pour 1 équivalent de carbonate de chaux.

La combinaison dont il s'agit a donc pour formule



elle est remarquable par la facilité avec laquelle la chaleur la décompose. Ainsi, si on l'expose à 30 degrés, elle se change rapidement en une pâte demi-fluide, qui n'est plus qu'un mélange de carbonate de chaux et d'eau, semblable à celle qu'on obtiendrait en délayant de la craie dans ce liquide.

À 20 degrés une décomposition semblable se manifeste; mais moins rapidement, comme on devait s'y attendre. À une température plus basse encore et au contact prolongé de l'air, le sel s'effleurit peu à peu, et finit par perdre son eau de cristallisation.

L'union de l'eau avec le carbonate de chaux peut-elle s'effectuer par d'autres moyens, en décomposant, par exemple, une dissolution calcaire par un carbonate soluble, avec l'intervention, comme dans l'expérience précédente, d'une température

convenablement abaissée? L'expérience répond affirmativement. En versant dans une dissolution de chlorure de calcium à 0 degré, une dissolution également à 0 degré de carbonate de soude, on obtient un précipité qui affecte peu à peu l'aspect cristallin et qui contient aussi, après avoir été desséché à une basse température, 52 pour 100 d'eau; il est identique avec le sel obtenu par l'action de l'acide carbonique sur une dissolution de chaux refroidie.

J'avais fait connaître en 1831 la composition et le mode de préparation d'un autre carbonate de chaux hydraté signalé par Daniel, chimiste anglais, et par notre honorable confrère, M. Becquerel.

Ce sel, qui contient 47 pour 100 d'eau, s'obtient d'une manière facile en exposant à l'air, à une température de 7 à 8 degrés, une dissolution de chaux dans l'eau sucrée; comme il ne se produit que très-lentement, je le préparais en abandonnant la dissolution de sucrate calcaire dans une cave où l'on rencontre une température peu élevée et à peu près constante. Au bout de quelques semaines j'obtenais un dépôt plus ou moins abondant de carbonate de chaux cristallisé en rhomboèdres très-aigus, d'une grosseur quelquefois considérable, contenant, comme je l'ai dit, 5 équivalents d'eau.

Il était important de savoir lequel des deux sels dont il s'agit prendrait naissance dans une solution de sucrate de chaux, dont on abaisserait la température de manière à la rendre égale à celle où l'eau de chaux forme avec l'acide carbonique l'hydrate à 6 équivalents d'eau.

Pour obvier aux difficultés provenant de l'action trop lente de l'acide carbonique de l'air, et surtout à la difficulté de maintenir longtemps à une température de 1 ou 2 degrés la dissolution de sucrate de chaux, j'y ai fait passer un courant d'acide carbonique dont elle absorbe une grande quantité.

Cette dissolution se trouble rapidement, et au bout de quelques heures, quelquefois après quelques minutes, le précipité devient cristallin, et l'on peut le laver facilement à l'eau glacée.

Les cristaux convenablement desséchés contiennent encore 52 pour 100 d'eau. Ainsi, à une température voisine de celle de la

glace fondante, on peut obtenir, par les trois procédés que je viens d'indiquer, un hydrate de carbonate de chaux à 6 équivalents d'eau.

A 30 degrés et au-dessus, le carbonate de chaux est toujours anhydre. Entre les limites de 0 et de 30 degrés, par exemple à 10, à 12, à 20 degrés, il se forme des précipités dans lesquels on trouve encore depuis 10 jusqu'à 27 pour 100 d'eau.

Ces quantités d'eau varient non-seulement avec la température, mais encore avec la durée de l'expérience; elles deviennent nulles ou extrêmement faibles, si celle-ci est très-prolongée.

Il est difficile de constater si ces divers précipités constituent des hydrates nouveaux, ou s'ils sont formés par un mélange de sels à 5 et 6 équivalents d'eau et de carbonate de chaux anhydre; la chose mérite un nouvel examen.

Nous sommes habitués à voir des sels solubles cristallisés avec des proportions d'eau différentes et qui diminuent, en général, à mesure que la température à laquelle ils se sont formés devient plus grande; mais on comprend que des sels insolubles, comme le carbonate de chaux, se refusent à des combinaisons avec l'eau, ou montrent pour elle des affinités bien autrement difficiles à mettre en jeu. Sous ce point de vue, le mode de formation des composés d'eau et de carbonate de chaux présente un intérêt tout particulier.

De la dialyse et de son application à la recherche des substances toxiques. De l'emploi de l'iodure de mercure et de potassium pour la recherche des alcalis organiques.

Par M. O. REVELL.

Ce travail se résume en partie dans les conclusions suivantes :

1° La dialyse, c'est-à-dire la séparation des substances cristalloïdes d'avec les colloïdes au moyen d'une membrane ou de vases poreux, peut être appliquée, dans quelques cas, avec avantage à la recherche des poisons, et à leur séparation d'avec les matières organiques.

2° La présence des matières grasses est un obstacle à la séparation, mais cet obstacle n'est pas absolu ; il est d'autant plus grand que leur proportion est plus considérable et qu'elles sont plus divisées (émulsionnées).

3° La séparation des colloïdes des cristalloïdes est d'autant plus rapide qu'il existe une plus grande différence de température entre les deux liquides, celui du dialyseur et celui du récipient, quoique l'équilibre ne tarde pas à s'établir.

4° La présence des substances albumineuses est un obstacle bien plus puissant lorsqu'il s'agit de poisons qui peuvent contracter avec elles des combinaisons insolubles, tels sont les sels de cuivre, de mercure, de fer, de plomb, d'étain, etc. Il faut dans ce cas, et lorsque la dialyse aura donné des résultats négatifs, porter le liquide à l'ébullition en présence d'un acide (nitrique, chlorhydrique), séparer le coagulum, le diviser, le faire bouillir avec de l'eau acidulée par le même acide, recueillir les liquides, les réunir et les soumettre au dialyseur.

5° La présence des substances albumineuses n'est pas aussi nuisible avec les substances non capables de se combiner avec elles : tels sont les alcalis organiques, les acides arsénieux et arsénique, les arsénites, les arséniates et les cyanures alcalins, etc. Toutefois la dialyse s'effectue mieux, et plus rapidement, lorsqu'on opère la séparation préalable par l'eau acidulée et l'ébullition ; il faut dans tous les cas agir sur des résidus coagulés.

6° Quelles que soient les précautions prises dans les opérations, la séparation des matières toxiques cristalloïdes n'est jamais assez absolue pour qu'on puisse agir directement sur le produit dialysé au moyen des réactifs ordinaires.

7° La séparation des alcalis organiques tenus en dissolution dans les liquides d'origine animale (lait, urine, sang, bouillon, bile, etc.) se fait lentement et d'une manière spéciale pour chacun d'eux. Le passage se continue quelquefois cinq à dix jours ; on hâte cette séparation en changeant l'eau du vase inférieur et la membrane du septum toutes les vingt-quatre heures.

8° La présence des alcalis organiques peut être constatée dans le liquide dialysé au moyen de l'iodure double de mercure et de potassium ; et lorsqu'on agit sur un liquide incolore, on peut

opérer directement sur le précipité pour caractériser l'alcaloïde qui le constitue.

9° Certains alcalis organiques, tels que l'atropine, l'aconitine, la daturine, la solanine, la vézatrine, et parmi les corps neutres la digitaline, ne sont pas suffisamment caractérisés chimiquement; et pour pouvoir affirmer leur présence dans des matières suspectes et en justice, il faut absolument avoir recours à l'expérimentation physiologique.

10° La même expérimentation sera indispensable, dans tous les cas où les alcaloïdes mieux caractérisés, comme la morphine, la strychnine, la brucine, etc., auraient été isolés impurs et mélangés avec les matières étrangères qui en modifient ou en masquent les réactions.

Nouveau mode de dosage des sulfures.

PAR M. VERSTRAET.

Nous avons l'honneur de présenter à l'Académie un nouveau mode de dosage des sulfures par l'azotate de cuivre ammoniacal.

Le dosage des sulfures alcalins est important à connaître dans une foule d'opérations industrielles et commerciales; cette connaissance n'est pas moins nécessaire au consommateur qu'au fabricant.

Ainsi, dans l'achat des potasses brutes indigènes résultant de la calcination des vinasses de betteraves, il est nécessaire que le raffineur ait à sa disposition un moyen rapide de dosage des sulfures, afin de s'assurer que ce produit, qu'il achète d'après sa richesse alcaline mesurée par l'alcalimètre, est bien du carbonate et non du sulfate potassique. Le salpétrier est dans le même cas.

Dans la fabrication du carbonate de soude par le procédé de Leblanc, la connaissance exacte de la quantité des sulfures contenus dans les différentes opérations est indispensable à chaque instant, pour bien diriger le travail; car la qualité et la blancheur des sels dépendent presque toujours de la quantité plus ou moins considérable des sulfures contenus dans la soude brute, ou qui se sont développés pendant la lixiviation, sous l'influence de la température et du temps plus ou moins prolongé pendant

lequel la sonde est restée en contact avec le dissolvant. La connaissance exacte des sulfures est donc ici d'une nécessité absolue.

Mais une des conditions indispensables pour que le dosage du sulfure puisse se faire avantageusement dans les fabriques, c'est que le procédé soit simple, facile et rapide, et surtout à la portée des surveillants, toutes les usines n'ayant pas à leur disposition des chimistes expérimentés.

Plusieurs systèmes ont été déjà proposés; un des plus rapides est celui de M. Lestelle, qui dose les sulfures à l'aide du nitrate d'argent ammoniacal et en présence d'une quantité d' Az H^3 assez grande pour retenir en dissolution tous les sels d'argent autres que le sulfure. Ce procédé, quoique rapide, a cependant encore de légers inconvénients : c'est que d'abord il est assez difficile, dans le commerce, de se procurer de l'argent fin, et qu'il n'y a pas dans toutes les usines de chimiste capable d'en préparer; en second lieu, ce sont les filtrations successives, nécessaires à la fin de l'opération pour juger exactement des dernières traces de sulfure. Il est impossible que dans des mains inexpérimentées on n'éprouve pas quelques pertes pendant ces diverses filtrations.

Nous avons cherché à éviter tous ces inconvénients afin de mettre le procédé à la portée de tous les surveillants et de tous les contre-maîtres, et nous espérons avoir atteint le but que nous nous étions proposé.

Pour la préparation de la liqueur normale nous avons remplacé l'argent par le cuivre. La quantité de cuivre nécessaire au dosage du sulfure variera évidemment suivant la nature du sulfure que l'on voudra doser. Mais nous supposerons qu'il s'agit du dosage du sulfure de sodium.

Ainsi que M. Pelouze l'a démontré dans son mémoire sur le mode de dosage si simple et si exact du cuivre par une dissolution de sulfure de sodium, le sulfure de cuivre qui se produit par la double décomposition qui s'opère quand on fait réagir une dissolution de sulfure de sodium sur une autre dissolution d'azotate de cuivre ammoniacal, aux températures comprises entre 50 et 90 degrés, n'est pas le sulfure Cu S , correspondant au monosulfure de sodium Na S , mais bien un oxysulfure $\text{CuO}, 5 \text{ CuS}$. Pour obtenir un dosage exact, il sera donc nécessaire d'opérer

toujours entre les températures de 50 à 85 degrés ; on obtiendra facilement ce résultat, même pendant l'ébullition des liqueurs, en ayant soin de remplacer de temps en temps l'ammoniaque qui s'est dégagée. Si la liqueur est toujours ammoniacale, la température ne dépassera pas le terme de 75 degrés. Il sera facile de s'en assurer en plongeant une ou deux fois le thermomètre dans le liquide.

Avant de préparer la liqueur normale il faut avoir soin de s'assurer de la pureté des matières qui doivent entrer dans sa composition. La liqueur normale se prépare en dissolvant 9^{gr}.737 de cuivre dans environ 40 grammes d'acide nitrique. La dissolution débarrassée par l'ébullition de l'acide hyponitrique, est mêlée avec 180 à 200 grammes d'ammoniaque et l'on y ajoute de l'eau de manière à obtenir exactement un litre de liqueur.

Le cuivre doit être exempt de métaux étrangers ; il doit se dissoudre complètement dans l'acide azotique, ne donner aucun précipité avec l'ammoniaque, et comme l'indique encore M. Pelouze, le précipité d'oxysulfure $\text{Cu O}, 5 \text{ CuS}$, qui se forme quand on fait réagir à chaud une dissolution d'azotate de cuivre sur une dissolution de sulfure de sodium, doit être sans action sur une petite quantité de nitrate de cuivre ammoniacal ; s'il décolore la liqueur, ce serait un indice de la présence dans le cuivre de métaux étrangers.

Essai d'une matière contenant du sulfure de sodium. — La quantité de matière à prendre pour faire l'essai doit nécessairement varier suivant la quantité elle-même de sulfure que cette matière contient, et l'on doit autant que possible, pour obtenir une détermination rigoureuse, la ramener à une quantité telle, que sous un volume donné de dissolution elle ne contienne pas au delà de 0^{gr},10 à 0^{gr},20 de sulfure.

Supposons qu'il s'agit de la détermination du sulfure dans une soude brute : on prend pour l'essai 10 grammes de soude que l'on pulvérise grossièrement et que l'on traite par 250 centimètres cubes d'eau, on laisse en digestion pendant une heure environ en agitant de temps à autre, pour activer et favoriser la dissolution des matières solubles. On filtre pour séparer le résidu insoluble, et l'on prend pour l'essai 50 centimètres cubes de la liqueur filtrée représentant 2 grammes de soude brute.

On introduit ces 50 centimètres cubes de dissolution dans un petit ballon rond d'une capacité de 150 centimètres cubes environ, et l'on ajoute 25 à 30 grammes d'ammoniaque pure. On chauffe le ballon sur une lampe à alcool jusqu'à l'ébullition qui, à l'ammoniaque, se manifeste entre 50 et 60 degrés. On verse alors dans la dissolution bouillante, et à l'aide d'une burette graduée divisée en dixièmes de centimètre cube, la dissolution normale d'azotate de cuivre ammoniacal. On agite et l'on fait bouillir de temps en temps pour faciliter le rassemblement du dépôt d'oxysulfure de cuivre. Vers la fin de l'opération, on ne verse plus la liqueur normale que goutte à goutte et en chauffant après chaque addition. On aperçoit alors de légers nuages, d'abord noirs, puis jaunâtres, qui s'élèvent du fond du ballon pour se répandre dans la masse du liquide. Plus on approche du terme de l'opération, plus ces petits nuages sont légers et moins colorés, par suite de la moindre quantité de sulfure de cuivre qu'ils renferment. Aussitôt que ces petits nuages ont complètement disparu, la dissolution, sous l'influence d'une goutte de liqueur normale de cuivre, prend une légère teinte bleue qui est l'indice de la fin de l'opération. Il n'y a plus qu'à lire alors sur la burette le nombre de divisions de liqueur normale employée, pour connaître exactement la quantité de sulfure contenu dans la soude brute. Supposons qu'il ait fallu 6^{mm},5; comme chaque centimètre cube représente 0^{mm},01 de monosulfure pur et sec, les 6^{mm},5, ou les 50 centimètres cubes de dissolution de soude représentant 2 grammes de matières, renfermeront 0^{mm},065 de sulfure, équivalant à 3,25 pour 100. Jamais les bonnes soudes ne renferment au delà de 0,2 à 0,4 de sulfure.

On s'aperçoit facilement que l'essai touche à sa fin, car la dissolution, qui après l'addition des premières portions de la liqueur normale avait pris une coloration vert sale et qui restait trouble par suite de la suspension dans le liquide du précipité d'oxysulfure de cuivre, s'éclaircit aussitôt; le sulfure se dépose plus facilement et se rassemble au fond du ballon en légers flocons noirs.

Avec un peu d'habitude on arrive facilement à saisir et à doser des quantités de sulfure excessivement minimales, soit à 0^{mm},001 près. Un essai dure environ huit à dix minutes.

Pour simplifier encore le procédé et le rendre plus rapide, nous avons préparé une liqueur normale de sulfure de sodium, de manière qu'un litre de cette seconde liqueur sature exactement un litre de liqueur normale de cuivre. De cette façon, si, dans un essai quelconque de sulfure de sodium, on a outre-passé le terme de la précipitation en ajoutant trop de liqueur de cuivre, il est toujours facile de revenir à la détermination exacte et de corriger l'essai, sans être obligé de la recommencer en entier.

Dosage du sulfure de potassium. — Le dosage du sulfure de potassium se fait de la même manière que le dosage du sulfure de sodium. Mais au lieu d'employer pour la préparation de la liqueur normale de cuivre 9^m,737 de cuivre pur, on n'en emploiera que 6^m,880.

Nouvelle méthode pour déterminer la pesanteur spécifique des corps solides.

Par J. PERSOZ.

J'ignore si la méthode dont la description fait l'objet de cette note, et qui a pour but d'établir la densité des corps solides, quels qu'ils soient, a déjà été pratiquée : toujours est-il qu'il n'en est point fait mention dans les ouvrages classiques que j'ai consultés à cette occasion.

Comme cette méthode, à laquelle je ne suis pas arrivé d'ailleurs tout d'abord, m'a rendu de grands services en me permettant de résoudre des questions assez délicates sur la constitution moléculaire des corps, et qu'appliquée à propos elle peut faire entrer la chimie dans une voie expérimentale nouvelle, je viens aujourd'hui garantir, s'il y a lieu, mes droits de priorité, en indiquant sommairement le principe sur lequel est fondée cette méthode, assez analogue à celle dite *du flacon*.

Un poids connu P d'un corps dont on veut trouver la densité est introduit dans un vase rempli d'air et de capacité connue V . Le volume du corps serait donné par celui de l'air qu'il a déplacé, mais cette évaluation directe offrirait de grandes difficultés ; on détermine donc le volume de l'air restant dans

le vase après l'introduction du corps. A cet effet on déplace cet air par l'eau, ou tout autre liquide convenablement choisi, suivant les cas, et on le fait arriver dans une cloche graduée pour le mesurer exactement. Le volume trouvé v , retranché de la capacité V du vase, donnera précisément le volume du corps, et la densité sera

$$D = \frac{P}{V - v}.$$

Sur une propriété du soufre ;

Par MM. MOUTIER.

L'un de nous a déjà fait voir que le soufre chauffé avec $\frac{1}{100}$ d'iode devient, par le refroidissement, mou, plastique et en grande partie insoluble dans le sulfure de carbone. Nous venons de reconnaître que plusieurs substances organiques, la naphthaline, la paraffine, la créosote, le camphre, l'essence de térébenthine, modifient le soufre de la même manière que l'iode. Le soufre a été chauffé avec un poids de ces différentes substances variant de $\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{800}$ et coulé en couche mince sur une plaque de porcelaine ou de verre. On obtient après le refroidissement une pâte noire molle, plastique, ductile, qui passe très-lentement à l'état ordinaire du soufre dur et cassant. Des traces de camphre opèrent facilement cette modification du soufre. Si faible que soit la proportion de camphre employée, le soufre en retient beaucoup moins encore ; une partie du camphre se vaporise pendant l'expérience. Ce soufre traité par le sulfure de carbone, laisse un résidu insoluble dont le poids peut s'élever aux deux tiers du poids du soufre, et abandonne des octaèdres d'une couleur rouge foncé.

L'huile et la cire fournissent au contraire un soufre mou entièrement soluble dans le sulfure de carbone.

La température à laquelle il faut porter le soufre pour obtenir ces modifications varie avec la nature de ces substances que l'on y ajoute : le camphre produit cette modification du soufre à une température de 230 degrés. Cette température a été mesurée en plaçant le ballon dans un bain d'huile ; la naphthaline, l'es-

sence de térébenthine ne produisent cette modification qu'à une température beaucoup plus élevée, que nous n'avons pas pu mesurer.

Nous avons pensé que le carbone de la matière organique jouait le rôle principal dans cette modification du soufre, et nous avons examiné l'action du noir de fumée du charbon de sucre et du charbon de bois sur le soufre en chauffant 1 partie de charbon avec 1,000 parties de soufre. Le résultat est le même que dans les expériences précédentes : mollesse et plasticité, insolubilité partielle dans le sulfure de carbone. Le carbone disséminé dans la masse du soufre lui communique une couleur bleu-noirâtre ou entièrement noire : si la quantité de carbone est un peu considérable, le refroidissement du soufre est très-lent.

Le carbone modifie les propriétés du soufre à une température de 270 degrés. En chauffant à cette température dans le même bain d'huile le soufre seul et le soufre additionné de carbone, on observe une différence très-sensible : le soufre seul est à l'état visqueux, tandis que le soufre contenant du carbone acquiert une grande fluidité. Lorsqu'on chauffe à diverses reprises le soufre ainsi modifié par le carbone, en le laissant chaque fois refroidir, les qualités physiques particulières à cette modification du soufre deviennent beaucoup plus sensibles.

Le carbone, les matières organiques riches en carbone, l'iode et les corps de la même famille qui se disséminent avec la plus grande facilité dans le soufre fondu, à la suite de la trempe, abandonnent-ils lentement de la chaleur au soufre, et ce dernier corps acquiert-il ainsi des propriétés physiques particulières qui persistent pendant un temps assez long?

D'après cette manière de voir, on pourrait comparer cette action à celle du carbone à l'égard du fer dans les fontes et les aciers, voir dans ces modifications du soufre des fontes ou des aciers du soufre, et dans le carbone, l'iode et les corps analogues, les matières aciérantes du soufre.

Titration des savons par la méthode volumétrique;

Par M. PONS, pharmacien aide-major.

On trouve rarement dans le commerce les savons dans un état de pureté satisfaisante; les fabricants leur font absorber le plus d'eau possible, afin d'en augmenter le poids; de plus, ils y introduisent souvent, dans le même but, des matières inertes, telles que argile, sable, craie, etc. De ces additions frauduleuses, la plus coupable certainement est celle qui consiste à mêler les savons avec des matières terreuses; non-seulement ces matières remplacent une quantité de savon égale à leur poids, mais encore elles usent les tissus par une action mécanique.

L'analyse des savons telle qu'on la fait aujourd'hui est assez longue; M. Pons a pensé qu'il serait utile d'avoir, pour les grandes industries et pour les établissements publics où l'on emploie de grandes quantités de savon, un procédé d'analyse ou plutôt de titrage, sinon très-exact, du moins rapide, simple, peu coûteux, analogue à l'alcalimétrie, la chlorométrie, etc. L'emploi de la méthode hydrotimétrique renversée permettrait de déterminer immédiatement et avec une approximation suffisante la valeur réelle des savons rapportée à un type.

On prend ordinairement comme type le savon marbré de Marseille; il présente une composition à peu près constante et ne peut contenir qu'une quantité d'eau fixe d'environ 30 p. 100. Au delà de cette limite, la pâte n'étant plus assez ferme, la marbrure se déposerait et le savon n'offrirait plus l'aspect qu'il présente habituellement. Ce savon a la composition suivante :

| | |
|----------------------|-------|
| Soude. | 6 |
| Acides gras. | 64 |
| Eau. | 30 |
| | <hr/> |
| | 100 |

D'après le calcul, 1 gramme de ce savon est exactement neutralisé par 0^{re},1074 de chlorure de calcium ou par 0,2532 d'azotate de baryte. Ainsi une liqueur formée de 1,074 de chlorure de calcium et de 1000^{re} d'eau distillée sera exactement

neutralisée, à volume égal, par une deuxième liqueur formée de 10 grammes de savon marbré de 100° d'alcool à 85°, et d'une quantité suffisante d'eau pour avoir 1000° de liquide. Aussitôt qu'on ajoutera la plus petite quantité de liqueur savonneuse en excès, on obtiendra par l'agitation une mousse persistante, comme dans l'analyse hydrotimétrique.

Voici le procédé proposé par M. Pons. On introduit dans un flacon bouché, de 60 à 80°, 10° de solution titrée de chlorure de calcium, et l'on y ajoute environ 20° d'eau distillée. D'autre part on pèse 10 grammes du savon à analyser, enlevés par copeaux et de manière à représenter aussi exactement que possible la composition moyenne de l'échantillon, on les dissout dans 100° d'alcool à 85°. Les matières terreuses ou insolubles sont éliminées dans cette première partie de l'opération; on les sépare par décantation ou par filtration, en ayant soin de laver le dépôt avec un peu d'alcool qu'on ajoute à la liqueur; puis on étend d'eau distillée de manière à obtenir 1000° de liquide. On remplit de ce liquide une burette graduée en centimètres cubes et en dixièmes de centimètre cube, en ayant soin de dépasser la limite du zéro d'un dixième de centimètre cube; ce volume représente l'excès de liqueur nécessaire pour produire la mousse persistante après la précipitation complète du sel calcaire. On verse ensuite le liquide goutte à goutte avec la burette dans le flacon analyseur. Lorsque par l'agitation on a obtenu une mousse persistante, on lit sur la burette le nombre de centimètres cubes et de dixièmes de centimètre cube employés; on divise enfin 10° par ce nombre. On obtient ainsi la proportion réelle de savon rapportée à l'échantillon type. Si le chiffre lu est 10°, l'échantillon essayé est aussi riche que le type adopté; s'il est de 20°, sa richesse n'est que de $\frac{1}{2}$, ou de 50 pour 100 du savon type.

M. Pons a titré par cette méthode cinq espèces de savon, et voici les résultats qu'il a obtenus :

| | cc. |
|-----------------------------------|------|
| Savon noir. | 13,1 |
| — blanc ordinaire. | 8,6 |
| — de toilette. | 9,5 |
| — amygdalin. | 7,7 |
| — de Marseille ordinaire. | 9,7 |

Ces savons avaient été soumis préalablement à une température de 110° pendant quarante heures.

En rapportant ces indications au savon type représenté par 100, on trouve :

| | |
|-----------------------------------|-----|
| Savon noir. | 75 |
| — blanc ordinaire. | 116 |
| — de toilette. | 105 |
| — amygdalin. | 130 |
| — de Marseille ordinaire. | 103 |

(Mémoires de médecine et de pharmacie militaires.)

P.

Moyen de distinguer les substances organiques par leurs propriétés optiques.

Par M. G. G. STOKES.

(Leçon faite à Royal Institution.)

Parmi le grand nombre de substances que les chimistes ont réussi à isoler ou à préparer, et qui n'ont pas encore été bien étudiées, il arrive souvent qu'on se demande si deux substances obtenues par des moyens différents sont ou ne sont pas identiques. Dans ce cas, les caractères optiques des corps seront une preuve de leur identité d'autant plus forte que ces caractères seront plus prononcés; ou bien ils établiront une différence entre des substances qu'autrement on aurait eu tort de supposer identiques. Ces mêmes propriétés optiques peuvent encore nous permettre de reconnaître la présence d'une substance dans les mélanges où elle existe, et de déterminer ses réactions principales avant qu'on l'ait isolée, ou même lorsqu'il y aurait peu d'espoir de pouvoir l'isoler.

A proprement parler, les propriétés optiques d'un corps comprennent tous les rapports de ce corps avec la lumière; mais tous ces rapports ne peuvent pas nous servir pour l'objet que nous avons en vue. Ni le pouvoir de réfraction d'une substance, ni son pouvoir de dispersion, ne nous la ferait reconnaître dans un mélange qui la contiendrait. Les propriétés qui peuvent le

mieux nous servir sont, d'abord l'absorption, puis la fluorescence.

La couleur a été longtemps considérée comme un caractère distinctif des corps ; par exemple, nous pouvons dire que la plupart des sels de cuivre sont bleus. Mais la couleur ne nous donne qu'une indication imparfaite de la propriété dont elle dépend ; car la même teinte peut être formée d'une infinité de manières avec les rayons qui constituent la lumière blanche. Pour reconnaître quels sont les rayons qui constituent la couleur d'un corps, nous devons l'examiner à la lumière du spectre. En tenant devant un écran une solution d'un sel de cuivre et en la faisant passer du rouge au violet, on voit se projeter une ombre sur le rouge comme si le liquide était de l'encre, tandis qu'il se comporte comme de l'eau pour les rayons bleus. Le chromate de potasse produit un effet inverse : il est transparent pour le rouge et opaque pour le bleu. La transition de la transparence à l'opacité ne se fait pas brusquement, car l'obscurité n'est pas absolue ; mais la lumière est si faible qu'elle échappe à nos sens. On peut étudier ainsi la manière dont se comporte une substance relativement à chaque espèce de rayons lumineux ; pour cela il faut faire traverser le corps pour le faisceau entier qui forme le spectre, et le placer contre la fente par où passe la lumière.

A en juger par les deux exemples qui viennent d'être donnés, on pourrait croire que l'observation de la couleur est presque aussi instructive que l'analyse spectrale. Pour faire voir à quel point on se tromperait, on a examiné deux liquides de même couleur, du vin de Porto et une dissolution de sang. Le premier produisit simplement une absorption générale des rayons les plus réfrangibles, la seconde présenta deux raies obscures très-prononcées dans le jaune et le vert. Ces raies, signalées pour la première fois par Hoppe, sont éminemment caractéristiques du sang, et fournissent un bon exemple de la facilité que donne l'examen optique pour reconnaître une substance douée de caractères distinctifs de cette nature. En ajoutant à la dissolution de sang un sel de cuivre, avec du tartrate pour empêcher la précipitation, ensuite du carbonate de soude, on obtient un liquide dont la couleur diffère de celle du sang, mais qui fait

voir les raies caractéristiques du sang, tandis que le rouge est absorbé en grande partie, comme il l'aurait été par le sel de cuivre tout seul. D'un autre côté, si l'on ajoute de l'acide acétique à la dissolution de sang, la couleur est changée seulement en rouge brun sans qu'il se produise de précipité. Néanmoins, dans le spectre de ce liquide les raies du sang se sont complètement évanouies, et l'on voit paraître un autre groupe de bandes moins intenses, mais qui sont encore très-caractéristiques. Pour s'assurer si la matière colorante est décomposée, nous devons examiner le spectre après avoir rendu le liquide alcalin par l'ammoniaque qui n'empêche pas les raies d'absorption du sang. En ajoutant de l'ammoniaque au mélange acide, on produit un précipité dense contenant la matière colorante qui peut être séparée par de l'acide acétique dont on s'est déjà servi, et de l'éther qui n'altère pas la matière colorante du sang. Cette solution donne le même spectre caractéristique que le sang auquel on a déjà ajouté de l'acide acétique; mais maintenant on obtient facilement la matière colorante dans la solution ammoniacale. Dans le spectre de cette solution, les fortes raies d'absorption du sang ne se montrent plus; elles sont remplacées par une seule raie un peu plus près du rouge, et comparativement vague. Cette différence de spectre décide la question, et prouve que l'hématine (cette matière colorante séparée par un acide, etc.) est un produit de décomposition, ainsi que Hoppe l'avait établi.

La matière colorante du sang contient, comme on sait, une grande quantité de fer, et l'on peut supposer que sa couleur est due à quelque sel de fer, puisque certains sels de peroxyde de fer, par exemple le sulfocyanure, ont une couleur rouge de sang. Mais on a trouvé de grands traits de ressemblance dans la manière dont les sels d'un même acide métallique absorbaient les rayons lumineux. Ainsi les sels de sesquioxyde d'uranium présentent un système remarquable de raies d'absorption dans la partie la plus réfrangible du spectre. Le nombre et la position des raies diffèrent un peu d'un sel à l'autre; mais il y a des traits de famille très-prononcés entre les différents sels. Les sels de sesquioxyde de fer ont aussi entre eux des traits de ressemblance dans le vague des raies d'absorption qui passent d'une

partie du spectre à l'autre sans présenter de transition rapide de la transparence à l'opacité. Il suit de là que l'apparition d'un système de raies d'absorption comme celles du sang s'opposerait à la supposition que sa couleur soit due à un sel de fer, lors même qu'il n'y aurait pas d'autre moyen de trancher la question. La réunion des faits que nous connaissons prouve que la matière colorante du sang est un composé complexe formé des cinq éléments : oxygène, hydrogène, carbone, azote et fer, qui, sous l'action des acides ou autrement, se résout en hématine et en globuline.

Pour montrer par un exemple comment on peut distinguer les corps à l'aide du prisme, M. Stokes projette à la lumière électrique les spectres de deux espèces de verre rouge qui doivent leur couleur, l'une à l'or, l'autre au sous-oxyde de cuivre. Tous les deux présentent une seule raie d'absorption près du jaune ou du vert, mais la raie du verre d'or est située très-sensiblement plus près de l'extrémité bleue du spectre que la raie du verre de cuivre.

Dans les expériences précédentes, on s'est servi d'une pile de Bunsen de cinquante éléments et d'un appareil compliqué qui coûtent cher et donnent beaucoup de peine. Mais ils ne sont nécessaires que pour projeter les spectres sur un écran, afin qu'ils puissent être vus de tout un auditoire. Pour les voir, on n'a besoin que de mettre le liquide à examiner dans un tube derrière une fente, et de le regarder à travers un petit prisme contre lequel on approche l'œil ; on passe successivement en revue des solutions à des degrés différents de concentration. Chacun peut voir de cette manière les raies bien plus parfaitement que quand elles sont projetées sur un écran à l'aide de la lumière électrique.

Pour examiner les particularités qu'offre une substance dans sa manière d'absorber la lumière, il n'est pas essentiel que la substance soit dans une dissolution, et vue par transmission. Ainsi, par exemple, quand un spectre ordinaire est projeté sur une feuille de papier teinte de sang, on voit dans le jaune et le vert les mêmes raies que quand la lumière est transmise à travers une dissolution de sang, et que le spectre est projeté sur un écran blanc. Ceci prouve que la couleur d'un papier de cette

espèce provient réellement de l'absorption, quoique le papier soit vu à la lumière réfléchi. Dans le fait, le plus grand nombre des objets colorés, tels que les feuilles, les fleurs, les étoffes teintes, quoique vues ordinairement par réflexion, doivent leur couleur à l'absorption. A la vérité, la lumière qui nous les fait voir est réfléchi, mais ce n'est pas *par réflexion* que se fait le choix de certains rayons qui nous fait paraître les objets colorés. Prenons, par exemple, une étoffe rouge. Une petite portion de la lumière incidente est réfléchi à la surface extérieure des fibres, et cette portion, si elle pouvait être vue toute seule, ne paraîtrait pas colorée. La plus grande partie de la lumière pénètre dans les fibres, où elle commence immédiatement à éprouver une absorption par la matière colorante. En arrivant à la seconde surface de la fibre, une partie est réfléchi, une autre partie passe outre, pour être ensuite réfléchi ou absorbée par les fibres placées derrière, et le résultat final est une vive coloration.

La seconde propriété qui permet de reconnaître une substance dans une dissolution, c'est la fluorescence. Le phénomène de la fluorescence consiste en ce que certaines substances placées dans des rayons d'une certaine réfrangibilité émettent une lumière composée de rayons moins réfrangibles. Quand on expose à la lumière du spectre une substance fluorescente, en la faisant passer du rouge extrême au violet et au delà, on voit commencer la fluorescence à un certain point du spectre qui varie d'une substance à une autre, et elle continue ensuite de se montrer plus ou moins vive dans un endroit ou dans un autre, selon la nature de la substance. La couleur de la lumière fluorescente est à peu près la même sur tout le spectre. Il suit de là que quand on examine une solution à la lumière du spectre, si l'on remarque dans la lumière fluorescente des variations d'intensité et de couleur, on peut être certain qu'il y a un mélange de deux substances fluorescentes. La couleur de la lumière fluorescente d'une solution est donc un caractère qui peut être utilisé même à la lumière blanche incidente, ou seulement tamisée par absorption. Pour le prouver, on fait passer la lumière électrique à travers un verre d'un bleu foncé, puis on la fait tomber sur des solutions dans de l'ammoniaque

faible, de deux substances cristallisées, l'esculine et la fraxine, que l'on extrait de l'écorce du marronnier d'Inde, et dont la dernière se rencontre aussi dans l'écorce du frêne, où elle a été d'abord découverte. Les deux solutions présentent une vive fluorescence; mais les couleurs sont différentes; celle de l'esculine est bleue, et celle de la fraxine est d'un bleu vert. Une solution purifiée provenant de l'écorce du marronnier présente une fluorescence d'une couleur intermédiaire, ce qui suffit pour montrer que l'esculine n'est pas la seule à produire la fluorescence de la solution de l'écorce.

Un chimiste français éminent, M. Fremy, s'est proposé d'examiner si la couleur verte de la chlorophylle était due à une substance unique, ou au mélange d'une substance jaune avec une substance bleue. En se servant de dissolvants neutres, il est parvenu à partager la chlorophylle en une substance jaune, et en une autre qui était d'une couleur verte tirant un peu au bleu; mais il n'a pu ainsi rien obtenir qui se rapprochât davantage du bleu. Il pensa donc qu'il arriverait à son but en dissolvant la chlorophylle dans un mélange mécanique d'éther et d'acide chlorhydrique; l'acide, en se séparant, présenta une belle couleur bleue, tandis que l'éther était jaune. Des solutions de chlorophylle dans des dissolvants neutres, tels que l'alcool, l'éther, etc., présentent une vive fluorescence d'une couleur rouge de sang; et quand la solution est examinée à la lumière du spectre, la fluorescence rouge, très-abondante dans les parties rouges du spectre, est comparativement faible dans la plus grande partie du vert, et se retrouve de nouveau très-vive dans le bleu et le violet. Or une substance d'une simple couleur jaune, qui par conséquent exercerait une absorption sur les rayons plus réfrangibles, ne montrerait pas une simple fluorescence rouge. Ou bien elle ne serait pas fluorescente, ou bien la fluorescence de sa solution contiendrait, comme l'expérience le prouve, des rayons de réfrangibilité appartenant à la partie du spectre où commence la fluorescence, et par conséquent l'absorption; la lumière fluorescente ne serait donc pas simplement rouge comme celle de la chlorophylle, qui se montre même dans le bleu et le violet. La substance jaune séparée par M. Fremy, à l'aide de réactifs neutres, est en réalité non fluo-

rescente. Il suit de là que la forte fluorescence rouge dans le bleu et le violet ne peut être attribuée qu'à la substance qui exerce une puissante absorption dans le rouge et qui absorbe fortement aussi le bleu et le violet. Nous pouvons donc affirmer *a priori* que si cette substance était isolée, elle ne serait pas bleue, mais seulement d'un vert un peu bleuâtre. La solution bleue obtenue par M. Fremy doit en réalité sa couleur à un produit de décomposition qui n'est pas du tout bleu quand il est dissous dans des réactifs neutres, mais d'une teinte à peu près neutre, qui montre dans son spectre des raies d'absorption extrêmement prononcées.

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL

*De la séance de la Société de pharmacie de Paris,
du 1^{er} mars 1865.*

Présidence de M. ROBINET.

Le procès-verbal de la séance précédente est mis aux voix, et adopté.

La correspondance manuscrite comprend :

Une lettre de M. Joulie, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Antoine, témoignant du désir d'avoir communication du dernier rapport de M. Ducom relatif au prix des thèses.

La correspondance imprimée comprend :

Le Journal de chimie médicale, deux numéros de l'Union pharmaceutique, trois numéros de *El restaurador farmaceutico*, le Journal de pharmacie et de chimie, la Revue d'hydrologie médicale, le *Pharmaceutical journal*, le Journal de pharmacie de Lisbonne, un fascicule d'un Dictionnaire de pharmacie publié à Madrid, la Gazette médicale de Lyon.

M. Reveil fait hommage à la Société d'un mémoire imprimé relatif à l'analyse de trois nouvelles sources d'eau sulfureuse à Enghien, d'un exemplaire de la troisième année de son annuaire pharmaceutique et d'un exemplaire d'un traité spécial des parfums et des cosmétiques, par M. Piesse.

M. Poggiale offre à la Société de la part de M. Commaille,

pharmacien aide-major, un mémoire imprimé traitant du dosage spécial des matières astringentes.

M. Roussin entretient ensuite la Société de diverses expériences qu'il a entreprises pour éclairer les conditions de la solidification du baume de copahu par les oxydes terreux et notamment par la chaux et la magnésie.

Les causes véritables de la solidification du baume de copahu par ces oxydes, sont restées jusqu'à ce jour inconnues ou mal appréciées. Tout le monde sait par exemple que des baumes de l'origine la plus authentique et de la meilleure qualité refusent souvent de se solidifier, tandis que des produits de qualité très-équivoque se solidifient au contraire rapidement. Les expériences suivantes, extraites d'un travail plus étendu, semblent jeter un certain jour sur cette question :

Si l'on mélange du baume de copahu de très-bonne qualité avec la douzième partie de son poids de chaux vive réduite en poudre très-fine (il est indispensable d'employer de la chaux grasse), aucune trace de solidification n'a lieu, et les deux substances peuvent rester *indéfiniment* en contact sans qu'il se produise aucune combinaison. Si dans un tel mélange liquide on projette et l'on incorpore par agitation une quantité d'eau telle qu'elle puisse hydrater exactement la chaux vive (cette proportion d'eau est à peu près exactement le tiers du poids de la chaux employée), la température s'élève notablement et toute la masse est solidifiée au bout de quelques heures en consistance pilulaire très-homogène.

En répétant les expériences précédentes avec la magnésie calcinée ordinaire, M. Roussin a pu constater : 1° que divers baumes de copahu du commerce renferment de notables proportions d'eau qu'ils peuvent perdre par leur exposition prolongée sous une cloche de verre renfermant des fragments de chlorure de calcium ou de carbonate de potasse ; 2° que la magnésie calcinée du commerce attire très-vivement l'humidité de l'air et renferme toujours au bout d'un certain temps de séjour dans un vase mal bouché des quantités très-notables d'eau, lesquelles peuvent s'élever jusqu'à 15 et 20 pour 100.

Or, si l'on divise en deux parties égales un échantillon de baume de copahu de bonne qualité et qu'après avoir desséché

convenablement sous une cloche la première portion et hydraté suffisamment la seconde par son séjour dans un vase humide, on mélange chacune d'elles avec $\frac{1}{6}$ de leur poids de magnésie calcinée récente, on observe que la portion desséchée est encore toute liquide et que la magnésie a même eu le temps de gagner en grande partie le fond du vase, alors que le second mélange est pris en une masse dure de consistance pilulaire.

Ce qui ressort des faits ci-dessus c'est la nécessité de l'intervention de l'eau pour opérer la combinaison de la résine du baume de copahu avec la chaux et la magnésie. M. Roussin se propose de développer ces résultats dans un mémoire plus étendu dont le résumé précédent n'est qu'un extrait.

A la suite de cette communication, MM. Dubail, Desnoix et Schaeffèle présentent quelques observations.

M. Poggiale pense qu'il peut y avoir danger à introduire de la chaux dans l'économie et il est d'avis qu'on attende la sanction d'une longue expérience médicale.

M. Mialhe pense au contraire que la chaux comme la magnésie ne se trouvant dans le baume de copahu solidifié qu'à l'état de résinates et ne pouvant être déplacées de cette combinaison que par un acide de l'économie, lequel en les saturant empêchera toujours leur retour à l'état caustique, il est complètement indifférent pour l'organisme que ce soit la chaux ou la magnésie qui serve à la solidification.

On procède ensuite à la nomination d'un membre résidant. M. Marcotte ayant réuni la majorité des suffrages est proclamé membre résidant de la Société.

M. le secrétaire général donne lecture d'une note de M. Stanislas Martin, relative aux phyllodes de la sarracénie pourprée; un échantillon de cette production anormale ainsi que des racines et de la résine de la sarracénie sont déposés sur le bureau.

La séance est levée à quatre heures.

CHRONIQUE.

— M. Glénard, professeur de pharmacie et de toxicologie à l'École préparatoire de médecine et de pharmacie de Lyon, a

été nommé directeur de ladite école, en remplacement de M. Richard, décédé. M. Glénard, ancien élève de M. Pelouze, est neveu de notre regretté confrère Alphonse Dupasquier.

— Par décret impérial du 14 mars M. Cabaud, pharmacien major, est nommé chevalier de la légion d'honneur.

— A la suite d'un examen qui a eu lieu dans le courant du mois de février dernier, M. le préfet de police par arrêté en date du 1^{er} mars, a nommé inspecteurs des établissements classés dans le ressort de la préfecture :

MM : Riche, docteur ès sciences, professeur agrégé de chimie.

Gal, ancien élève de l'École polytechnique.

Carlet, bachelier ès-sciences, ancien élève de l'École centrale des arts et manufactures.

Jourdin, préparateur de chimie.

Loreau, bachelier ès sciences, ingénieur civil, ancien élève de l'École des arts et manufactures.

Antelme, bachelier ès-sciences.

Souscription pour la statue de VAUQUELIN.

| | |
|--|-------------|
| Souscription précédente. | 1,992 fr. |
| MM. Dumas, sénateur président de la commission. | 100 |
| Jacques et Armand Vauquelin, neveux de l'illustre chimiste. . | 2,000 |
| | <hr/> 4,092 |

NÉCROLOGIE.

M. Guilliermond père, de Lyon. — M. Pyrame Morin, de Genève.

L'art et la profession pharmaceutiques ont fait récemment deux pertes importantes et que nous ne saurions passer sous silence. M. Guilliermond père est mort subitement, à l'âge de quatre-vingt-neuf ans, dans son laboratoire, dit la *Gazette médicale de Lyon*, à laquelle nous empruntons les détails suivants,

en pleine jouissance de ce jugement simple et droit qui était une de ses qualités et qui faisait croire à sa famille étonnée et charmée, que cette vivace longévité ne devait point avoir de terme.

M. Guilliermond était né en décembre 1776, au Pont-Saint-Esprit. Il était le second de cinq enfants qui connurent à peine leur père. A l'âge de neuf ans, il fut envoyé à Dax et confié à son oncle, prieur d'une communauté de Barnabites, l'une des congrégations les plus renommées pour l'éducation de la jeunesse. Il y resta jusqu'à la suppression des ordres monastiques. Ce ne fut pas sans un vif regret que le jeune Guilliermond quitta cet asile où il avait été recueilli avec tant de générosité et de bienveillance. Le souvenir de son bienfaiteur resta toujours gravé dans son cœur ; il en parlait avec reconnaissance jusque dans ses dernières années, et il voulut qu'un de ses arrière-petits-fils portât son nom. Ce fut sous l'influence de l'ancien prieur des Barnabites, que Guilliermond se livra à l'étude de la pharmacie, à Nîmes d'abord, puis au Bourg-Saint-Andéol. A peine installé dans cette ville, il se trouva compris dans la levée en masse de 1793, et envoyé en qualité de pharmacien dans les hôpitaux militaires. Il s'y fit remarquer par son aptitude et son dévouement. Frappé du typhus, sa santé reçut une telle atteinte qu'il fut libéré du service et renvoyé dans son pays.

Dès que ses forces le permirent, il reprit à Lyon ses études favorites dans la pharmacie Jordan, puis à Paris, où il les termina. Reçu pharmacien en 1806, il vint s'établir à Lyon, où son officine, d'abord modeste, devint, grâce à son intelligence et à son activité, l'une des plus accréditées de cette grande ville.

Pendant sa longue carrière, Guilliermond, sans négliger les soins d'une nombreuse clientèle, ne cessa jamais de s'appliquer à des recherches scientifiques d'un haut intérêt. Le *Journal de Pharmacie* a publié (années 1811, 1813, 1819, 1828, 1832, 1849) les plus importants de ses travaux, presque tous relatifs au quinquina, à l'opium et à leurs alcaloïdes. Ces travaux, malgré leur date déjà ancienne, n'ont point vieilli. Ils ont été le point de départ de découvertes importantes et ont même servi de base pour la préparation et le dosage de ces deux médicaments si précieux.

Guilliermond fut aussi heureux comme savant que comme praticien. Correspondant de la Société de pharmacie de Paris, il appartenait aussi à la Société d'agriculture et à la Société médicale d'émulation de Lyon. Enfin, trois fois élu président de la Société de pharmacie de la même ville, ses collègues lui en avaient décerné le titre de président honoraire.

—Le 1^{er} décembre 1864, est mort à Genève, M. Pyrame-Louis Morin, pharmacien, après une carrière de courte durée, mais honorable et bien remplie.

Il était né en mars 1815. Son père, l'un des chirurgiens les plus distingués de la Faculté de médecine, et son grand-père, auteur de divers ouvrages de science appliquée, développèrent de bonne heure chez l'enfant plein de sagacité et d'intelligence le goût des études variées et solides.

Placé à dix ans dans l'institut de M. le pasteur Naville, à Vernier, ses aptitudes ne tardèrent pas à se dessiner. Son esprit était naturellement tourné vers les connaissances positives et exactes. Bien qu'on pût supposer chez lui un certain dédain pour les travaux purement littéraires, il fit de bonnes études classiques, qu'il mit à profit plus tard dans les luttes politiques de sa patrie.

En 1832, il quittait l'institut Naville. Il en emportait des facultés saines et fortement développées, des connaissances variées, le goût du travail, l'amour du devoir et une certaine originalité de pensée et de forme qui donne la conscience que l'on est soi et pas un autre.

Il devint un étudiant distingué de la Faculté des sciences, à l'époque où les Decandolle, les Delarive, les Pascalis et les Delaplanche, imprimaient à l'Académie de Genève une marche brillante et vigoureuse.

Il était arrivé à ce moment de la vie où le jeune homme est appelé à faire choix d'une carrière. Après avoir hésité entre les diverses professions médicales, il se décida pour la pharmacie.

Il passa d'abord deux années à l'Université de Zurich, où il devint préparateur de M. Lowig, directeur du laboratoire de chimie pratique, et il fit lui-même quelques cours d'appli-

cation. Il alla ensuite à Berlin, et se plaça sous la direction particulière de M. Mitscherlich, dont il attira l'attention par un mémoire consciencieux sur le sulfure d'éthyle, et vint terminer ses études pratiques à Paris, comme élève de la pharmacie centrale des hôpitaux, alors dirigée par Soubeiran.

En 1840, il revint à Genève, et après de brillants examens, il se fixa dans cette ville, auprès de son oncle M. Antoine Morin, pharmacien, dont il partagea les travaux. Il s'y fit remarquer par une exactitude et une conscience en rapport avec la responsabilité d'un homme qui tient plus ou moins entre ses mains la santé et parfois la vie de ceux qui s'adressent à lui. C'est à cette époque qu'il entreprit l'analyse de diverses eaux minérales, et qu'il accomplit plusieurs travaux scientifiques qui sont à la hauteur de la science moderne.

M. P. Morin était attaché aux institutions de son pays et notamment à la Société des arts, dont il fut secrétaire pendant plusieurs années. Il y fit, à diverses reprises, des cours de chimie appliquée à l'industrie. Citoyen d'un pays libre, il prit une part constante à la vie politique; mais avec intelligence, avec mesure, sans ambition personnelle, et avec le seul désir de servir sa patrie.

Frappé depuis quelque temps par une de ces maladies que rien n'arrête, une affection des reins, il se rendit néanmoins à Louèche, pour analyser de nouveau l'eau de Saint-Laurent, et compléter un travail général sur les eaux de cette localité. Il revint presque sans force : c'était son adieu à la science.

Genève a perdu en lui un citoyen dévoué et respecté. Il a honoré la pharmacie qu'il avait embrassée par goût, et il l'a exercée sans se départir un instant du devoir qu'impose cette utile profession.

Mémoires publiés par M. Pyrame Morin.

1839. SUR LE BISULFURE D'ÉTHYLE. *Poggendorf's annalen*, et *Bibliothèque universelle*, t. XXIV.
1841. ANALYSE DES EAUX MÈRES DES SALINES DE BEX. *Bibliothèque universelle*, t. XXXI, et *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXVII.
1841. ANALYSE DE L'EAU MINÉRALE DE LA CAILLE (en Savoie). *Journal de pharmacie et de chimie* (1842), t. I, 3^e série. *Bibliothèque universelle*, t. XXXVI. *Annales des mines* (1842).

1844. ANALYSE DE L'EAU MINÉRALE DE SAXON (Valais). *Journal de pharmacie et de chimie*, t. VI. *Bibliothèque universelle*, t. LI.
1845. RECHERCHES SUR LA DIGITALINE POURPRÉE. *Journal de pharmacie et de chimie*, t. VII.
1845. RAPPORT SUR L'HUILE DE FOIE DE MORUE, présenté en août à la section de médecine de la société helvétique des sciences naturelles.
1845. ANALYSE DE L'EAU MINÉRALE NATURELLE DE LOUECHE. *Bibliothèque universelle*, t. LVI. *Journal de pharmacie et de chimie*, t. IX (1846. — Extrait).
1852. ANALYSE DE L'EAU MINÉRALE DE CORSE (Savoie). *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXI. — Extrait.
1853. NOUVELLE ANALYSE DE L'EAU MINÉRALE NATURELLE DE SAXON. *Bibliothèque universelle*, janvier 1853. *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXIII. — Extrait.
1853. DE L'EAU MINÉRALE DE SAXON. *Bibliothèque universelle*, mai 1853.
1859. UBER DAS MINERAL WASSER VON SAXON (Wallis). *Journal für praktische Chemie* de Erdmann, t. LXXVIII. Leipzig.
1859. DE L'EAU MINÉRALE DE SAXON DANS LE CANTON DU VALAIS (Suisse). *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXXVI. — Extrait.
1861. ANALYSE DE L'EAU MINÉRALE DE LA SOURCE GUILLOT, A ÉVIAN (Savoie). *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XL. — Extrait.

P. A. C.

BIBLIOGRAPHIE.

Annuaire pharmaceutique pour l'année 1865; par M. O. REVEIL, pharmacien en chef des enfants malades, professeur agrégé à l'École de pharmacie et à la Faculté de médecine (1).

Cet annuaire est le troisième que publie M. Reveil, et il renferme, comme les précédents, l'exposé de tout ce qui a paru d'intéressant au point de vue des sciences qui se rattachent à la pharmacie. L'auteur a cru, toutefois, devoir donner une extension plus grande aux travaux de pharmacie générale et de chimie pratique, aux études d'hygiène, de toxicologie, de pharmacie et de chimie légales et d'hydrologie. Il a pensé, en outre, faire une chose utile en consacrant une division spéciale de son livre aux recherches de thérapeutique.

(1) Paris. — J. B. Baillière et fils, 19, rue Hautefeuille.

Le soin avec lequel M. Reveil rassemble dans son annuaire les découvertes nouvelles qui surviennent chaque année dans les sciences pharmaceutiques, est un sûr garant du succès de son entreprise et de l'accueil qui sera fait par les pharmaciens à son heureuse idée. L'*Annuaire pharmaceutique* est d'ailleurs destiné à compléter le *formulaire des médicaments nouveaux et des médications nouvelles* publiés par le même auteur.

REVUE MÉDICALE.

De la transmission de la syphilis par la vaccine.

La vaccine, depuis son origine, a été en butte à bien des accusations. Si parmi ses détracteurs elle a compté des hommes d'esprit et de science, les défenseurs ne lui ont pas fait défaut et l'on peut dire que pour la presque unanimité des médecins, elle a été justifiée de tous les méfaits qu'on lui a imputés jusqu'à ce jour. Mais rien n'est parfait dans ce monde, et il est bien établi aujourd'hui que la découverte de Jenner subit cette loi fatale. Il est avéré que la lancette ou l'aiguille qui introduit le vaccin dans l'organisme peut y porter en même temps un virus dangereux, celui de la syphilis.

Toutefois, hâtons-nous de le dire, ces faits sont heureusement en petit nombre et le mal n'est pas si grand qu'il le paraît au premier abord : les chances d'être atteint par la foudre du ciel sont probablement beaucoup plus grandes que celle de recevoir la vérole avec la vaccine.

Ce n'est pas d'hier que la possibilité d'une pareille contagion a été mise en avant ; mais jusqu'à ces derniers temps, les hommes compétents avaient résolu la question négativement. Les faits apportés à l'appui de cette assertion n'avaient pas paru concluants, et sans remonter au delà de l'année 1857, lors de l'enquête sur l'histoire et la pratique de la vaccine ouverte par ordre de Sa Majesté la reine d'Angleterre, nous voyons que sur 527 réponses à la question de transmissibilité de la syphilis par la vaccine, 40 expriment des doutes, 6 des affirmations non ap-

puyées de preuves, 2 avec observations sans détails; 479 sont pour la négative.

Et cependant ici, comme dans beaucoup d'autres circonstances, la minorité avait raison.

Si les faits antérieurs à 1857 avaient été écartés comme ne présentant pas des garanties suffisantes, il fallait bien en admettre de plus récents, irréfutables, signalés en petit nombre heureusement, mais dans les principaux pays de l'Europe. Plusieurs de ces faits furent adressés à l'Académie de médecine de Paris, et M. Viennois, qui a contribué beaucoup à élucider ce sujet, les a réunis dans son excellente thèse.

On peut donc dire que depuis quelques années la conviction était entière dans l'esprit des médecins qui suivaient le mouvement scientifique, et s'ils n'en avaient pas été émus, avec raison, selon moi, cela tenait au petit nombre de ces faits, à leur rareté corroborée par l'expérience personnelle de presque tous, à l'endroit d'une opération si souvent répétée et jamais suivie d'accidents de cette nature.

Dans ces circonstances, il a paru opportun à M. le professeur Depaul, à l'occasion du rapport qu'il présente annuellement à l'Académie, d'aborder pour ainsi dire officiellement la question et de faire connaître au ministre l'état de la science sur ce point délicat d'hygiène publique.

M. Depaul, dans ce projet de rapport, a donné l'analyse succincte des faits qui démontrent que la syphilis peut être transmise par la vaccine, dans des limites de fréquence extrêmement restreintes. Il s'est demandé, sans se prononcer à cet égard, si le virus vaccinal pur, exempt de sang, peut être l'agent de cette transmission, ou si, selon le principe posé par M. Viennois, le sang est nécessaire pour que l'infection syphilitique ait lieu; en un mot si, dans les cas cités, le virus est transmis par le liquide contenu dans la poche vaccinale, ou par le sang de l'enfant vaccinifère. Quoique la question ne soit pas résolue pour lui, il a cependant tenu un grand compte de cette doctrine dans l'ensemble des précautions qu'il recommande pour éviter cette complication; il a enfin signalé l'avantage qu'il pourrait y avoir dans les grands centres de population, les seuls où cela serait applicable, à recourir exclusivement au cow-pox comme cela a été proposé par M. Vien-

nois, comme cela se pratique depuis cinquante ans à Naples selon une méthode que M. Lanoix essaye en ce moment même d'importer en France.

Le rapport de M. Depaul a été suivi d'une discussion à laquelle MM. Ricord, Blot, Trousseau, Devergie ont déjà pris part; d'autres membres de l'Académie doivent encore se faire entendre. Nous résumerons plus loin les points importants de cette discussion, et nous terminons ce préambule par les conclusions de M. Depaul.

1° Je crois avoir établi, par les faits consignés dans mon rapport et par ceux que je viens d'y ajouter, que la transmission de la syphilis par la vaccination ne saurait être plus longtemps méconnue.

2° La démonstration clinique et expérimentale de la transmission de la syphilis par le sang et par le produit des accidents secondaires faisait pressentir ce fâcheux résultat.

3° Quoique tous les faits de syphilis vaccinale ne soient pas connus, je suis heureux de proclamer hautement qu'ils constituent des exceptions infiniment rares.

4° On les rendra plus rares encore en entourant la vaccination des plus minutieuses précautions, dont on a eu le tort de se départir souvent en se fiant à des doctrines syphilitiques ou vaccinales erronées.

5° C'est à l'Académie, à qui a été confié le soin de veiller sur tout ce qui touche à l'immortelle découverte de Jenner, qu'incombe le devoir de proposer toutes les mesures qui, en diminuant le danger, feront cesser les inquiétudes légitimes qui, de l'esprit des médecins, ne tarderaient pas à passer, en s'exagérant, dans celui des populations.

6° Il ne faut jamais reculer devant la démonstration d'une vérité scientifique; si elle a ses inconvénients, elle tient les esprits en éveil et permet de chercher le remède au mal qu'elle signale.

7° Ce qui est dangereux surtout, c'est de fermer les yeux à la lumière et de ne pas vouloir aller au fond des questions, sous prétexte que cela pourrait apporter quelque perturbation dans les idées reçues.

8° Rien n'est parfait dans ce monde; mais lorsqu'un médecin aura, en pratiquant la vaccination, pris toutes les précautions

qui sont indiquées dans l'état actuel de la science, sa conscience peut être tranquille ; si des juges mal informés, et par cela même incompetents, le condamnent, il serait absous par la science et par le corps médical tout entier.

9° Même avec ses imperfections, la vaccine n'a pas cessé d'être une des plus grandes découvertes dont se soit enrichie la médecine, et il convient comme par le passé, d'en encourager la propagation.

10° La question de la vaccination animale mérite d'être examinée avec soin : on trouvera peut-être dans cette méthode déjà ancienne, mais qui ne s'est pas encore généralisée, le moyen de rendre à l'inoculation du vaccin toute la sécurité dont elle a besoin.

11° Dans tous les cas, je crois qu'il est du devoir de l'Académie de faire connaître à M. le ministre, qui les attend, les résultats de cette discussion, et pour cela, je pense qu'il lui sera convenable de lui transmettre toutes les opinions qui se seront produites dans cette enceinte sur la question de la syphilis vaccinale.

La dernière des conclusions de M. Depaul n'a pas paru opportune à l'Académie, et le rapport n'a pas été envoyé au ministre, mais nous n'en avons pas moins eu une discussion approfondie de la question. Tandis que MM. Trousseau, Devergie et Bouvier ont reconnu dans les faits cités des preuves suffisantes de la possibilité de transmettre la syphilis par l'inoculation vaccinale, MM. Briquet, Gibert, Bousquet et Ricord n'ont pas été convaincus, et en ont appelé à l'expérience ultérieure. Toutefois, je ne crois pas me tromper en disant que, pour la plupart des esprits non prévenus, ce nouveau mode de contagion est admis avec la pensée consolante de son extrême rareté. Cette dernière condition est aussi celle de la contagion des accidents secondaires, longtemps niée par l'école de M. Ricord, et acceptée aujourd'hui sans conteste.

La discussion n'a apporté aucune lumière sur l'agent de la contagion vaccino-syphilitique. Le vaccin pur, c'est-à-dire exempt de sang, peut-il contenir et transmettre le germe de la syphilis, ou, conformément à la doctrine de M. Viennois, le sang est-il seul capable de produire la contagion syphilitique dans l'opération vaccinale ? De nouvelles observations, peut-

être même des expériences *ad hoc* seront seules capables de résoudre cette partie de la question.

Puisqu'il est reconnu qu'un enfant, en apparence bien portant, exempt de toute manifestation de la syphilis, peut cependant recéler le germe de cette maladie; que chez cet enfant l'aspect de la pustule vaccinale ne diffère en rien de celle d'un enfant réellement bien portant, quel moyen reste-t-il pour être prémuni contre toute chance de contagion vaccino-syphilitique? Dans la doctrine de M. Viennois, si l'on s'est assuré que le vaccin ne contient pas de sang, on est à l'abri de tout danger; et si la pratique, surtout lorsque l'on vaccine plusieurs enfants à la fois, n'est pas sans difficulté, au moins cela est possible. Mais dans la doctrine contraire, toutes ces précautions sont à peu près inutiles.

Toutefois n'exagérons rien, il sera toujours bon de choisir pour vaccinifère un enfant de belle apparence, dont les parents ou au moins la mère présenteront les attributs de la santé, et de faire en sorte dans l'ouverture de la pustule vaccinale de ne pas piquer le derme. En agissant ainsi, on aura encore écarté quelques-unes des mauvaises chances de contagion vaccino-syphilitique; chances, nous aimons à le répéter, déjà si peu nombreuses elles-mêmes.

Quant à la vaccine animale dont nous avons annoncé l'introduction en France par M. Lanoix, nous aurons occasion, ultérieurement, de parler des résultats déjà obtenus à Paris et dans quelques villes de France, par cette méthode qui présente toutes sortes d'avantages, et qui n'a d'autre inconvénient que certaines difficultés d'exécution et de propagation.

Pour en revenir à la transmission de la syphilis par la vaccine, l'Académie a bien fait, sur la proposition de M. Guérin, de voter des remerciements à M. Depaul, qui a soulevé une question utile, opportune.

Le retentissement de la discussion académique aura pour effet certain de mettre les médecins en garde contre ces accidents, de mieux faire connaître les conditions de leur développement, et finalement de conduire à une prophylaxie plus certaine.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE
PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur quelques antiseptiques; par M. ROBIN (1). — Dans le numéro de novembre dernier, t. XLVI, p. 392, à propos d'un article de M. Vogel sur les vapeurs du goudron, ce chimiste pense que l'action calmante que ces vapeurs exercent sur les poitrinaires est due au ralentissement qu'elles apportent aux phénomènes de combustion en rapport direct avec l'activité de la vie.

Or, bien avant M. Vogel, car il y a de cela quinze ans, j'ai exposé la même théorie (*Jahresbericht* de Liebig, 1851, p. 21, 508, 553, et ma brochure, *Rôle de l'oxygène dans la respiration*, etc.; *Revue scientifique*, 1849, t. XXXVI, p. 97).

Qu'il me soit permis de rappeler à cette occasion quelques autres résultats du même ordre obtenus par moi vers la même époque avec des agents minéraux.

Le mélange de sulfite et d'hyposulfite de protoxyde de zinc, que je proposai en 1846, et qui provient de l'action du zinc sur l'acide sulfureux par voie humide, est employé avec avantage et dans l'embaumement, et dans la conservation des cadavres destinés aux études anatomiques. (*Gazette des hôpitaux* pour 1846, p. 104 et 592; *Comptes rendus de l'Académie*, t. XXX, p. 48, et t. XXXIV, p. 422.)

On me considère comme ayant conseillé l'hyposulfite de zinc, agent non employé (MM. Bouchardat, Malaguti, Pelouze et Frémy), tandis que les arts mettent en usage le sulfite de zinc qu'on devrait à M. Sucquet. C'est une double erreur, qui m'est préjudiciable. Les arts emploient le mélange de sulfite et d'hyposulfite de zinc que j'avais conseillé; M. Sucquet n'a eu d'autre mérite que de l'avoir introduit dans la pratique. Voici les faits :

En 1846, M. Sucquet conseilla l'injection du sulfite de soude pour la conservation des cadavres destinés aux dissections. Simple

(1) Communiqué par l'auteur.

absorbant de l'oxygène se transformant en un sel inactif, le sulfite de soude, ne pouvant épuiser l'atmosphère, devenait impuissant dès que les parties intérieures étaient mises à découvert. Il lui fallait un auxiliaire faisant avec les tissus, et à la manière du tannin, une combinaison imputrescible aux températures ordinaires malgré la présence de l'oxygène humide. M. Sucquet avait eu recours à la dissolution aqueuse de chlorure de zinc, alors vantée en Angleterre comme antiputride (*Comptes rendus* de 1846, t. XXII, p. 222). Chaque jour, après le travail des élèves, des garçons de salle lavaient avec cette dissolution les parties nouvellement disséquées. Frappé de ces inconvénients, je fis ressortir les avantages qu'il y aurait à prendre pour conservateur le produit de l'action exercée sur le zinc, à l'abri du contact de l'air, par la dissolution aqueuse d'acide sulfureux, et nommé jusqu'alors hyposulfite de zinc. Il jouerait à la fois, disais-je, et le rôle du sulfite de soude et celui du chlorhydrate d'oxyde de zinc (*Gazette des hôpitaux* pour 1846, p. 104).

J'étais fondé à émettre cette opinion : outre que l'analogie et les expériences de Fourcroy avaient montré dans ce produit, un rapide absorbant de l'oxygène, je connaissais le sulfate de zinc comme un excellent conservateur par combinaison avec les matières animales, et leur transformation en composé imputrescible, aux températures ordinaires, malgré le contact de l'oxygène humide.

Le travail de MM. Fordos et Gélis ayant montré qu'on avait à tort regardé comme un hyposulfite, le produit de l'action du zinc sur la dissolution aqueuse d'acide sulfureux, je m'empressai de faire une rectification dès que j'eus connaissance de leurs recherches. Elle est, je crois, dans le numéro du journal *l'Époque*, qui publia une note peu de temps après qu'elle eut paru dans la *Gazette des hôpitaux* ; en tous cas, ce dernier journal la publia lui-même un peu plus tard, mais cependant la même année, à l'occasion d'une autre note. Voici cette rectification :

« Dans ma première note, considérant d'une part que dans les circonstances où les matières animales restent en contact avec l'air, l'action préservatrice des désoxydants est habituellement plus ou moins limitée ; considérant d'autre part que les substances qui préservent par combinaison en faisant un composé

sur lequel l'oxygène est inactif, mettent souvent à former ce composé imputrescible, une lenteur telle que souvent la matière animale éprouve une altération plus ou moins grande avant qu'il ait pris naissance, j'avais attiré l'attention sur les avantages qu'il y aurait, soit à faire agir simultanément ces deux classes d'antiputrides, soit à employer un agent qui pourrait exercer à la fois les deux modes d'action. C'est dans ce but que j'avais cité les hyposulfites de protoxyde de fer et de protoxyde de zinc, le chlorhydrate de protoxyde d'étain, etc. (1).

« A cet égard je ferai observer, avec la plupart des chimistes, que j'ai nommé hyposulfite de protoxyde de fer et hyposulfite de protoxyde de zinc, les mélanges de sulfite et d'hyposulfite qui prennent naissance quand un courant de gaz sulfureux arrive dans une eau mise à l'abri du contact de l'air, et contenant le fer ou le zinc convenablement divisé.

« Ces mélanges absorbent l'oxygène plus facilement que ne le feraient les hyposulfites purs ; ils leur sont dès lors toujours préférables. » (*Gazette des hôpitaux pour 1846*, p. 592.)

Mes observations ne furent pas complètement perdues : bientôt M. Sucquet employa mon mélange, associé ou non au sulfite de soude (2). Il obtint ainsi des résultats avantageux dans l'embaumement, dans la conservation des cadavres pour les dissections, et ces applications lui valurent un prix décerné par l'Académie des sciences (*Comptes rendus de 1850*, t. XXX, p. 48, et de 1852, t. XXXIV, p. 422).

Nouveaux procédés de fabrication du chlore, de l'acide chlorhydrique, de la soude, etc. ; par M. MACFARLANE (3). — Même sujet ; par MM. BINKS et MACQUEEN (4). — Fabrication de la soude au moyen du plâtre et

(1) Ce chlorhydrate est un excellent conservateur qu'on n'a pas encore utilisé.

(2) Il paraît que, depuis plus de dix ans, il n'est plus question de sulfite de soude pour les dissections.

(3) *Americ. Journ. of science and arts*, t. XXXVI, p. 269.

(4) *Polyt. Journ.*, t. CLXIX, p. 231.

du sel marin; par M. SIEMENS (1). — Même sujet; par M. BUFF (2). — **Nouvel emploi du chlorure de magnésium**; par M. CLEMM (3). — En calcinant dans un courant d'air sec un mélange de sel marin et de sulfate de fer desséché, il se forme du sulfate de soude ainsi que du sesquichlorure de fer, lequel, à une température plus élevée, se décompose en chlore et en sesquioxyde de fer. Une addition de ce dernier favorise la décomposition, car il donne à la masse plus de porosité en même temps qu'il la rend moins fusible. Voilà le principe du procédé Macfarlane, voici maintenant les détails. Le mélange est composé de la manière suivante :

| | |
|-----------------------------|-----------|
| Sulfate de fer. | 828 part. |
| Sel marin. | 352 — |
| Sesquioxyde de fer. | 78 — |

Après que le sulfate a été bien desséché et même un peu oxydé, on le mêle intimement avec les autres ingrédients, on chauffe ensuite au rouge sombre dans un courant d'air séché sur de la chaux vive. La température ne doit pas être poussée au point de volatiliser du chlorure de fer; on remue de temps à autre le mélange. Le chlore qui se dégage est, à la vérité, mêlé à de l'azote, mais néanmoins il peut convenir à la fabrication du chlorure de chaux.

Le résidu qui n'est, selon l'auteur, qu'un mélange de sulfate de soude et de sesquioxyde de fer, est réduit en poudre, puis mélangé avec 144 part. de poussier de charbon, puis mis à fondre dans un four à réverbère dont le foyer est formé de chaux vive mêlée de verre ou de scorie basique et saturé de sulfure de sodium, grâce à la précaution qu'on a prise, au préalable, d'y faire fondre un mélange de sulfate de soude et de charbon.

Sous l'influence du charbon et de la chaleur, le lit de fusion dont il vient d'être parlé se convertit en soude caustique et en sulfure de fer, facile à séparer au moyen de l'eau. Celle-ci, il est vrai, se colore bien quelque peu en vert à cause du sulfure

(1) *Polyt. Journ.*, t. CLXIX, p. 207.

(2) *Ibid.*, t. CLXXII, p. 282.

(3) *Ibid.*, t. CLXXIII, p. 126.

de fer qu'elle tient en dissolution, mais vient-on à y diriger les fumées de la cheminée, l'acide carbonique sera absorbé, le sulfure de fer devenu insoluble se précipitera, et la dissolution ne retiendra plus que de la soude caustique mêlée de soude carbonatée (1), que l'on traite comme à l'ordinaire.

Quant au sulfure de fer qui est resté comme résidu, on le lave et on l'expose à l'air; il se transforme ainsi à nouveau en sulfate de fer que l'on sépare, par lessivage, de l'oxyde restant. Le sulfate de fer servira à une nouvelle opération.

L'auteur ne paraît pas tenir compte du combustible et de la main-d'œuvre nécessaire à l'évaporation de ces liquides. Cette lacune, ainsi que d'autres qui surgissent à la simple lecture du mémoire, ôtent à son travail tout caractère pratique. Il en est encore de même de la manière dont il propose de produire les acides sulfurique et chlorhydrique; nous les rapportons à titre de procédés de laboratoire.

Il les prépare avec du chlore, de l'eau et de l'acide sulfureux, ce dernier ayant été obtenu par un des procédés connus. Un mélange formé des deux gaz à équivalents égaux est dirigé au moyen d'un jet de vapeur dans un condensateur rempli de coke



Les deux acides sont séparés par distillation.

En calcinant un mélange formé d'équivalents égaux de pyrite et de sel avec un excès de sesquioxyde de fer, l'auteur espère obtenir à côté du sulfate de soude (2), assez de chlore libre pour faire fonctionner concurremment et le four qui produit de l'acide sulfureux, et celui où cet acide est transformé en acide sulfurique sous l'influence du chlore et de la vapeur d'eau.

(1) Plus les impuretés de toute nature contenues dans la fumée, et au nombre desquelles figure le gaz sulfureux.

La transformation du sulfate de soude en carbonate au moyen du fer et du charbon a été précédemment réalisée par M. E. Kopp, ainsi qu'il est dit dans ce journal, t. XXX, p. 330.

(2) Le procédé de préparation du sulfate de soude par le grillage d'un mélange de pyrite et de $Cl Na$ a été récemment repris, avec quelque succès, par M. Thiberge, (ce journal, t. XLII, p. 238).

On sait que le sel marin est sans action sur le plâtre, même à chaud ; mais nous avons montré il y a quelque temps (ce journal, 1860, t. XXXVIII, p. 118) qu'une décomposition partielle se produit quand on ajoute du peroxyde de manganèse au mélange. Or, M. Siemens pense être arrivé à un résultat satisfaisant en dirigeant de la vapeur d'eau dans le mélange de sel et de plâtre en fusion. Mais M. Buff fait voir que, pour que cette expérience réussisse, il faut qu'elle se passe, non pas dans un creuset de terre mais bien dans un vase en fer. On voit qu'il s'agit ici de décomposer le chlorure de sodium par l'oxyde de fer. Or comme dans ce cas le fer est fourni par la substance du creuset, c'est assez dire qu'il n'y a rien de pratique à espérer du procédé Siemens.

Les projets de M. Clemm paraissent plus sérieux. Ils ont pour but d'utiliser la quantité énorme de chlorure de magnésium qui se produit dans le traitement des eaux mères, soit des marais salants, soit du sel en roche, comme cela arrive à Stassfurth.

Après avoir réduit à 44° B., la dissolution de chlorure de magnésium, on la mélange toute chaude avec du peroxyde de manganèse (1 éq. pour 2 éq. Cl Mg). Le mélange solide est réduit en fragments, puis exposé à de la vapeur d'eau surchauffée à 200° C. au moins. Le chlore qui se dégage, traverse une chambre remplie de fragments de peroxyde de manganèse qui retiennent les vapeurs chlorhydriques et n'émettent, par conséquent, que du chlore à peu près pur.

La décomposition elle-même se fait dans une chambre en briques ou en grès maçonnés, dans le fond de laquelle on étale le mélange destiné à être soumis à la vapeur d'eau surchauffée. Le chlore se dégage rapidement ; pour certains usages on le recueille dans de petits gazomètres en bois ou en gutta-percha, déjà usités dans les papeteries.

Une autre partie de chlorure de magnésium est traitée par M. Clemm dans les fours à sulfate par de la vapeur d'eau surchauffée, afin d'obtenir de l'acide chlorhydrique. Le résidu consiste en magnésie qu'il mélange avec de la chaux et qu'il traite ensuite par le chlore afin d'obtenir de l'hypochlorite.

A la longue, cette même magnésie se transforme en carbonate

$\text{MgO CO}^2 + 3\text{HO}$ que l'auteur emploie dans la préparation du carbonate de manganèse, lequel par grillage à une température peu élevée, est ensuite transformé en peroxyde de manganèse.

C'est, comme on voit, le procédé Dunlop (ce journal, t. XXXV, p. 233), dans lequel le carbonate de chaux est remplacé par du carbonate de magnésie. Le résidu est alors du chlorure de magnésium qui rentre tout simplement dans la fabrication.

Sur la matière colorante jaune de quelques lichens ; par M. BOLLEY (1).—**Identité de la chrysopictine avec l'acide vulpinique ;** par M. STEIN (2).—**Sur l'acide chrysique, nouveau chromogène ;** par M. PICCARD (3).— M. Bolley fait voir que la chrysopictine que M. Stein a préparée avec la *parmelia parietina* (ce journal, t. XLV, p. 462), est identique avec l'acide vulpinique qui a été découvert par MM. Moeller et Strecker, (ce journal, t. XXXVII, p. 311) M. Stein confirme ce fait à la suite de nouvelles expériences.

Quant au nouveau chromogène végétal, ou acide *chrysique*, M. Piccard l'a extrait des bourgeons de peupliers, *populus monilifera*, *nigra* et *pyramidalis*, qui le contiennent en société avec la salicine et une matière résineuse. Il est de couleur jaune et offre plus d'une analogie avec la chrysopictine.

On le prépare de la manière suivante : on épuise les bourgeons avec de l'esprit-de-vin et l'on ajoute de l'acétate basique de plomb ; il se produit un volumineux précipité que l'on fait bien de fractionner si l'on ne veut pas opérer sur une trop grande masse de liquide. A la faveur de l'acide acétique mis en liberté, l'acide chrysique reste en dissolution. On élimine le plomb par un courant d'hydrogène sulfuré, l'alcool par la distillation, et on lave à l'eau le résidu afin de le débarrasser de l'acide acétique et de la salicine ; puis on reprend par l'alcool et l'on réitère la série des opérations qui viennent d'être détaillées, dans le but d'éloigner surtout une substance résineuse fortement adhérente.

(1) Schweitz, *Polyt. Zeitschr.*, 1864.

(2) *Journ. prakt. Chem.*, t. CXIII, p. 366.

(3) Schweitz, *Polyt. Zeitschr.*, 1864.

Par l'évaporation spontanée, la dissolution alcoolique abandonne l'acide chrysique à l'état d'une poudre cristalline qui est incolore dans le cas où l'on a opéré à l'abri de l'ammoniaque. On purifie moyennant plusieurs cristallisations dans l'alcool qui retient de préférence la résine bien plus soluble que l'acide chrysique.

Peu soluble dans l'éther, ce dernier est presque insoluble dans l'eau, à laquelle il communique une réaction légèrement acide. L'acide sulfurique, la potasse, la soude et l'ammoniaque le dissolvent en se colorant en jaune; la baryte et la chaux se comportent de même, quoique avec moins d'énergie.

Les acides chlorhydrique et sulfurique sont sans action, l'acide azotique fumant le détruit; les sels de fer en sont précipités en vert sale. L'acétate neutre de plomb est sans effet.

A froid, il jaunit en présence de l'hypochlorite de chaux; à chaud, il passe à l'orangé.

Il est anhydre, supporte 200° C. sans s'altérer, et se sublime en aiguilles à une température plus élevée. On a vu que l'acide vulpinique n'est pas volatil.

L'auteur attribue à l'acide chrysique la formule



Tout en constatant la ressemblance qui existe entre les deux acides, l'auteur n'admet pas leur identité; il n'admet pas davantage qu'il doive être confondu avec le principe cristallisable que M. Hallwachs a retiré, en 1857, des bourgeons du *populus nigra* et *dilatata*. La formule de M. Hallwachs et ses résultats analytiques diffèrent en effet beaucoup de celle de M. Picard, mais les propriétés semblent rapprocher les deux corps. Une étude comparative nous édifiera sur ce point.

Sur le ciment de Sorel à base d'oxyde de zinc; par M. KUBEL (1).— Ce ciment a été, comme on sait, proposé par M. Sorel pour mastiquer les dents. Préparé avec de l'oxyde et du chlorure de zinc, il réussit d'autant mieux que l'oxyde de

(1) *Neu.-Repertor.*, t. XIII, p. 552.

zinc employé est plus dense. Le meilleur moyen pour le mettre sous cette forme consiste, selon M. Kubel, à humecter d'acide azotique concentré, l'oxyde de zinc de façon qu'il soit complètement imbibé, et la matière s'échauffe et se pelotonne; on l'introduit dans un creuset de Hesse et on l'expose à une forte chaleur. Le produit est jaunâtre et très-dur; on le réduit en poudre fine.

Délayé dans du chlorure de zinc de 1,9 à 2, il donne une masse molle qui acquiert en peu de minutes une grande dureté et se conserve pendant plusieurs années.

Veut-on donner à la masse une teinte grise, il suffit de noircir, légèrement, à la flamme du gaz, le pistil avec lequel on prépare la masse.

La veut-on jaune, on ajoute un peu de sulfure de cadmium. Une addition d'ocre convient moins à cause de la tendance du composé ferrugineux à noircir en se transformant, à la longue, en sulfure de fer.

Préparation de l'anémonine; par M. DOBRASCHINKY (1).— Ce procédé, qui paraît plus expéditif que l'ancien, est fondé sur la solubilité de l'anémonine dans le chloroforme. On agite avec $\frac{1}{10}$ de ce liquide l'eau distillée de l'*anemone pratensis* et l'on maintient le contact pendant quelques heures, puis on sépare les deux couches et l'on soumet le chloroforme à la distillation; le résidu, qui forme environ le huitième de la dissolution, est additionné d'alcool fort; on chauffe et on abandonne à la cristallisation. L'anémonine se sépare alors en beaux cristaux possédant les propriétés caractéristiques de cet alcaloïde si vénéneux.

Sur les principes constituants de l'ivraie; par MM. LUDWIG et STAHL (2).— Aux faits concernant l'ivraie (*Lolium temulentum*), et que MM. Ludwig et Stahl passent soigneusement en revue, ces chimistes ajoutent le résultat de leurs pro-

(1) *Neu. Repertor.*, t. XLII, p. 559.

(2) *Arch. der Pharm.*, t. CXIX p. 56.

pres observations faites sur des graines d'ivraie venues en 1862 dans un champ d'avoine près d'Iéna.

Outre la cellulose, le gluten et l'amidon, ils y ont trouvé :

1° Une matière grasse blanche neutre, brûlant avec une flamme fuligineuse ;

2° Un acide oléagineux brûlant sans donner de la suie, et dont la dissolution alcoolique est précipitable par l'acétate de plomb ;

3° Une huile à saveur âcre, brûlant avec flamme fuligineuse et répandant une odeur d'encens ;

4° Une matière grasse huileuse à saveur âcre et amère, laquelle donne par la saponification et une précipitation par l'acide chlorhydrique, une matière blanche, rance, volatilisable à la faveur de la vapeur d'eau. L'ivraie contient une partie de cette substance à l'état de savon soluble dans l'eau.

A l'état libre, ces matières ne sont solubles que dans l'alcool et l'éther ;

5° Une autre, qui est également soluble dans l'eau, constitue une masse visqueuse jaune, d'une saveur âcre et amère qui, au contact de l'acide sulfurique affaibli et bouillant se transforme en sucre et en acides volatils ;

6° Un sucre incristallisable ;

7° De l'acide tannique verdissant les sels de fer, réduisant les sels d'argent et précipitable par la gélatine ainsi que par l'acétate de plomb ; avec l'acide sulfurique affaibli, il donne lieu à du sucre ;

8° Un acide semblable au métapectique.

L'extrait aqueux contenait :

9° Du sulfate de potasse,

10° Des substances résineuses.

Suivant les auteurs, le principe actif de l'ivraie réside dans les huiles âcres ainsi que dans le principe amer mentionné sous le numéro 5.

J. NICKLÈS.

Erratum dans le numéro précédent, page 216.

Au lieu de $Az H^4O$, lisez ; $Az Hg^4O$.

*Étude sur les causes de la solidification du baume de copahu
par la chaux et la magnésie.*

Par M. Z. ROUSSIN.

Les causes véritables de la solidification du baume de copahu sous l'influence de la chaux et surtout de la magnésie sont encore inconnues. Tout le monde sait qu'il n'est pas rare de rencontrer tels échantillons de ce produit, d'une pureté incontestable, qui refusent de se solidifier non-seulement avec $\frac{1}{16}$ de magnésie calcinée, quantité prescrite par le Codex, mais même avec des proportions de cet oxyde beaucoup plus considérables. En revanche, tels baumes de copahu, d'apparence, d'odeur et de pureté très-équivoques, se solidifient avec une remarquable facilité. Il y a plus : tel échantillon de copahu, solidifiable entre les mains de l'expéditeur, cesse de l'être entre les mains du pharmacien qui le reçoit, et nous pourrions citer le cas plus bizarre encore en apparence de tel produit qui, essayé à quelques mois d'intervalle par le même praticien, s'est comporté de deux manières différentes.

Ces variations ont de tout temps sollicité l'attention des divers pharmacologistes : tour à tour attribuées à l'état ancien ou récent des baumes, à l'époque de la récolte, à la maturité des arbres, au séjour des copahus à l'air, à la proportion relative de la résine et de l'huile volatile, à la présence de l'huile grasse fixe, elles demeurent encore inexpliquées dans l'état actuel de nos connaissances.

Les expériences qui suivent ont été entreprises dans le but d'éclairer ce point encore obscur de la pharmacie et de la matière médicale. Nous avons la confiance qu'elles jetteront quelque lumière sur cette question.

Dans le courant de l'année 1859, le baume de copahu destiné au service de l'hôpital militaire du Val-de-Grâce refusa totalement de se solidifier par son mélange avec $\frac{1}{16}$ de magnésie calcinée. La proportion de magnésie put être portée jusqu'au huitième sans produire de meilleurs résultats. Dans la pensée

que nous serions plus heureux par l'emploi de la chaux, recommandée déjà à plusieurs reprises par quelques pharmaciens, nous fîmes pulvériser et passer au tamis de soie de la chaux vive que nous conservâmes dans des flacons parfaitement bouchés.

Un kilogramme de copahu fut intimement mélangé avec 84 grammes de cette poudre de chaux vive (soit $\frac{1}{12}$, proportion chimiquement équivalente à $\frac{1}{16}$ de magnésie), et le mélange abandonné à lui-même dans une petite terrine vernissée recouverte de papier. Au bout de huit jours, le baume de copahu, bien qu'agité chaque jour à plusieurs reprises, n'avait rien perdu de sa fluidité. Abandonné à lui-même pendant quarante cinq jours, ce mélange n'éprouva pas même un commencement de solidification ; la chaux pulvérisée se sépara peu à peu du baume résineux fluide et gagna le fond du vase.

Cette expérience, répétée à plusieurs reprises avec divers échantillons de copahu, a constamment donné les mêmes résultats. Reprise enfin une dernière fois dans les mêmes conditions au mois de janvier dernier, elle a encore fourni le même résultat négatif, malgré une élévation artificielle de température.

La solidification du copahu n'ayant pu s'effectuer dans ces conditions, nous remplaçâmes la chaux vive par de l'hydrate de chaux sec et pulvérulent. A cet effet, 1 kilogramme du copahu précédent, qui avait refusé de se solidifier par la chaux vive, fut mélangé avec 112 grammes d'hydrate de chaux sec (proportion correspondant à 84 grammes de chaux vive). Le résultat fut tout différent : la combinaison de la résine du copahu avec la chaux s'effectua en quelques heures ; mais le plus simple examen du résultat définitif nous prouva bientôt qu'une solidification opérée dans ces conditions ne réalisait pas complètement le problème pratique. Le résinate de chaux formé était cristallin, compacte, divisé en petits morceaux isolés, grenus, sans adhérence entre eux, durs et translucides, nageant dans un liquide formé en grande partie d'huile volatile de copahu qui naturellement n'avait pris aucune part à la combinaison et que les cristaux de résinate avaient comme exprimée de la masse solide.

En agitant d'une manière à peu près continue le mélange de copahu et d'hydrate de chaux, on remédie partiellement à cette

séparation des portions liquides et l'en répartit plus uniformément toute la solidification. Outre que cette manœuvre est longue et fatigante, elle ne fournit encore que de médiocres résultats, et nous dûmes chercher dans un autre mode d'opération la solution du problème.

C'est alors que nous pensâmes à produire l'hydrate de chaux au sein même du mélange de chaux vive et de baume de copahu. On peut y parvenir de deux manières différentes : 1° soit en mélangeant préalablement dans un large mortier le copahu destiné à la solidification avec une quantité d'eau égale au tiers du poids de la chaux à employer et mélangeant ensuite très-intimement à la masse $\frac{1}{3}$ de chaux vive ; 2° soit en mélangeant d'abord au copahu $\frac{1}{3}$ de son poids de chaux vive, puis ajoutant peu à peu et mélangeant par une vive agitation une quantité d'eau égale au tiers du poids de la chaux. De ces deux procédés, c'est le dernier que nous avons définitivement adopté ; il donne les résultats les plus constants et les plus heureux, à la seule condition que la chaux vive soit de la variété dite *chaux grasse* et réduite en poudre fine.

Depuis près de six ans à l'hôpital du Val-de-Grâce et depuis dix-huit mois à l'hôpital du Gros-Cailleur, les vénériens traités dans ces deux établissements militaires n'ont pas reçu de baume de copahu solidifié par un autre procédé, et les divers médecins traitants qui se sont succédé dans ces services n'ont, de leur propre aveu, observé aucune différence thérapeutique entre l'ancien et le nouveau mode de solidification.

Les expériences qui précèdent mettent hors de doute la nécessité de l'intervention de l'eau pour opérer la combinaison de la résine du baume de copahu avec la chaux. Ce résultat n'a rien qui doive surprendre ; il rentre dans les conditions ordinaires de la combinaison des acides avec les bases.

Ce premier fait établi, restait à expliquer les irrégularités observées dans la solidification du baume de copahu par la magnésie calcinée. Guidé par les résultats précédents, nous fûmes porté à croire, dès le début de ces nouvelles recherches, que les variations constatées devaient tenir aux quantités variables d'eau renfermées dans le baume de copahu lui-même ainsi que dans la magnésie calcinée dont on fait usage. Notre premier

soin fut donc de rechercher si ces deux produits renfermaient ordinairement de l'eau et, pour établir des expériences précises, de les déshydrater complètement.

Divers échantillons de baume de copahu, exactement pesés, furent placés dans de petites capsules et des verres de montre, puis exposés sous une cloche à côté de fragments de chlorure de calcium ou de carbonate de potasse desséchés. Au bout de quelques jours ils avaient perdu une petite partie de leur poids. Mais cette perte était inégale ; les uns perdaient peu, tandis que d'autres perdaient beaucoup. Au bout d'un certain temps la déshydratation paraît être complète, car les capsules ne perdent plus sensiblement de leur poids. A moins d'opérer sur de très-petites quantités de baume de copahu et de les étaler sur une large surface, la déshydratation pratiquée dans ces conditions est toujours fort longue. Pour obtenir anhydre une assez grande masse de baume de copahu, il est préférable d'opérer de la manière suivante : On introduit dans un flacon aux deux tiers plein de baume de copahu une certaine quantité de fragments menus de carbonate de potasse ou de chlorure de calcium, et l'on agite vivement. Au bout de quelques jours de contact et d'une agitation fréquente, on exprime la masse sur un linge sec et très-serré et l'on recueille dans un flacon sec le produit ainsi obtenu. En opérant dans une étuve chauffée à 25 ou 30 degrés et en faisant usage d'un entonnoir couvert, on peut même filtrer le baume de copahu au papier pour l'avoir absolument limpide.

Tous les échantillons commerciaux de magnésie calcinée que nous avons essayés renfermaient, outre des quantités variables d'acide carbonique, des proportions plus ou moins considérables d'eau. L'essai est des plus faciles : il suffit d'introduire dans un tube fermé par un bout, long et étroit, environ 50 centigrammes de la magnésie calcinée à essayer et de chauffer à la lampe à alcool. Au bout de quelques instants, il se dépose à quelques centimètres de la partie chauffée de nombreuses gouttelettes d'eau, adhérentes à la paroi interne du tube. Lorsque la quantité d'eau ainsi condensée ne paraît plus augmenter, si l'on ferme à la lampe l'autre extrémité du tube et qu'on l'abandonne ensuite au repos, on remarque que l'eau condensée est peu

à peu et complètement réabsorbée par la magnésie et disparaît au bout d'environ vingt-quatre ou quarante-huit heures. Dans plusieurs déterminations numériques, nous avons trouvé depuis 3 jusqu'à 16 pour 100 d'eau dans divers échantillons de magnésie calcinée. Nous nous sommes en outre assuré directement que la magnésie parfaitement anhydre absorbe la vapeur d'eau de l'atmosphère d'une manière continue et que cette absorption précède même celle de l'acide carbonique; plusieurs observateurs ont déjà fait, du reste, cette dernière remarque.

Pour préparer une certaine quantité de magnésie anhydre, nous avons introduit dans un creuset de platine 50 grammes de magnésie calcinée ordinaire et nous l'avons soumise à l'action prolongée d'une lampe à alcool jusqu'à ce qu'une petite portion de la matière, puisée dans le creuset lui-même et essayée dans un tube fermé par un bout, ne dégagât plus une trace d'eau. Après le refroidissement du creuset sous une cloche, on introduit avec rapidité la magnésie dans un flacon très-sec à large ouverture et fermé par un bouchon de verre exactement rodé.

Toutes les expériences qui suivent ont été faites avec les deux matières précédentes :

1^{re} *Expérience.* — 32 grammes de baume de copahu privé d'eau, après avoir été triturés dans un mortier sec avec 2 grammes de magnésie anhydre, ont été versés dans un flacon bouché à l'émeri. Au bout d'un mois presque toute la magnésie avait gagné le fond du flacon, et le copahu n'avait pas sensiblement perdu sa fluidité.

2^e *Expérience.* — 32 grammes de baume de copahu privé d'eau ont été triturés dans un mortier sec avec 2 grammes de magnésie calcinée, maintenue préalablement pendant quinze jours sous une cloche humide. Le mélange introduit dans un flacon bouché se solidifia en l'espace de quarante-huit heures. La solidification augmenta un peu avec le temps, mais n'atteignit cependant pas la consistance pilulaire.

3^e *Expérience.* — 32 grammes de baume de copahu desséché furent d'abord exposés sous une cloche, pendant quinze jours, à côté de verres de montre remplis d'eau, puis triturés dans un mortier avec 2 grammes de magnésie calcinée exposée, durant le même temps, sous la même cloche. Le mélange introduit

dans un flacon était solidifié le lendemain. Au bout de huit jours la consistance était suffisante pour que la masse pût être roulée en pilules.

4° *Expérience.* — 2 grammes de magnésie calcinée, introduits dans une petite capsule de verre, furent réduits en bouillie claire avec quelques grammes d'eau distillée, puis exposés sous une cloche de verre à côté de fragments de chlorure de calcium jusqu'à dessiccation complète. La poudre qui en résulta fut triturée dans un mortier avec 32 grammes de baume de copahu privé d'eau : le mélange introduit dans un flacon bouché se solidifia en quelques jours.

5° *Expérience.* — 32 grammes de baume de copahu privé d'eau furent d'abord triturés dans un mortier avec dix gouttes d'eau distillée, puis mélangés avec 2 grammes de magnésie calcinée anhydre. Le mélange versé dans un flacon était solidifié le lendemain, et dès le troisième jour avait acquis une consistance pilulaire très-ferme.

6° *Expérience.* — L'expérience précédente nous ayant fourni un excellent résultat, nous avons pris 500 grammes de baume de copahu privé d'eau que nous avons introduit dans un flacon à large ouverture avec 25 grammes d'eau. Après une agitation très-vive, prolongée pendant quelques minutes, nous avons porté le flacon bouché dans une étuve chauffée à $+30$, afin d'augmenter la fluidité du mélange et de permettre à toute l'eau excédante de se séparer du copahu et de gagner le fond du vase. Le copahu qui surnage est décanté ensuite avec précaution dans un autre flacon. De limpide qu'il était avant, il est devenu trouble par l'interposition de très-fines gouttelettes d'eau et peut-être aussi par suite de l'hydratation de la résine elle-même dont la solubilité dans l'essence serait ainsi modifiée. Quoi qu'il en soit, le baume de copahu privé d'eau, et conséquemment inapte à se solidifier, après avoir été traité de la sorte, a acquis la propriété de se solidifier en vingt-quatre heures après son mélange avec la magnésie calcinée anhydre.

Tous les échantillons de baume de copahu que nous avons essayés, quelle que fût leur aptitude primitive à la solidification, étant hydratés par ce procédé, deviennent solidifiables en l'espace de quelques jours par leur mélange avec $\frac{1}{16}$ de magnésie

calcinée. C'est le moyen le plus sûr et le plus rapide de rendre immédiatement solidifiables de grandes masses de copahu.

Nous avons voulu contrôler les résultats précédents par quelques expériences décisives. A cet effet nous avons pris deux échantillons de copahu, reconnus, l'un comme très-aisément solidifiable et l'autre comme rebelle à la solidification.

Le copahu dit solidifiable, agité pendant quelques jours avec du chlorure de calcium réduit en poudre grossière, puis filtré, ne se solidifia plus lorsqu'on le mélangea avec $\frac{1}{10}$ de magnésie calcinée anhydre. Au bout d'un mois le mélange n'avait pas sensiblement perdu de sa fluidité, et la presque totalité de la magnésie avait gagné le fond du vase. Par son agitation préalable avec quelques grammes d'eau, ce copahu desséché reprit toute son aptitude primitive à la solidification.

L'expérience inverse réussit tout aussi complètement avec le baume de copahu reconnu non solidifiable. Il a suffi de l'agiter dans un flacon avec un petit excès d'eau, de décarter ensuite le liquide surnageant pour provoquer du jour au lendemain une complète solidification après le mélange de $\frac{1}{10}$ de magnésie calcinée. Déshydraté de nouveau par son agitation avec des fragments de chlorure de calcium ou de carbonate de potasse desséchés, le copahu hydraté artificiellement reprit son inertie primitive au contact de la magnésie calcinée anhydre.

Les conclusions des expériences précédentes découlent d'elles-mêmes, et nous les résumons dans les lignes suivantes :

L'intervention de l'eau est nécessaire pour déterminer la combinaison de la résine du baume de copahu avec les oxydes métalliques et notamment avec la chaux et la magnésie. Si le copahu et la magnésie employés sont tous les deux anhydres, toute solidification devient impossible. Si ces deux corps ou seulement l'un d'eux contiennent la proportion d'eau nécessaire pour hydrater complètement la magnésie, la solidification se produit. Si la proportion d'eau est insuffisante, la solidification sera incomplète.

On comprend dès lors très-aisément les variations bizarres et inexplicables observées jusqu'à ce jour dans la solidification des divers échantillons du baume de copahu et souvent du même échantillon essayé avec deux magnésies différentes. Tel baume

de copahu, naturellement privé d'eau, ne se solidifiera qu'avec de la magnésie calcinée ancienne, conservée dans un lieu humide et dans des flacons mal bouchés : il résistera, au contraire, à toute tentative de solidification si l'on fait usage de magnésie anhydre. Tel autre échantillon, naturellement mais incomplètement hydraté, prendra seulement une consistance pâteuse avec de la magnésie anhydre et ne parviendra à une consistance pilulaire que par l'emploi d'une magnésie calcinée, partiellement ou complètement hydratée. Si l'hydratation naturelle du copahu est complète, il se solidifiera avec tous les échantillons de magnésie calcinée, pourvu cependant que celle-ci ne soit pas carbonatée par un trop long séjour à l'air.

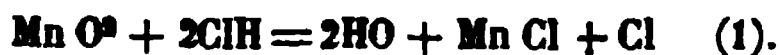
Au point de vue de la pharmacie pratique, le meilleur procédé pour rendre le baume de copahu apte à la solidification consiste à l'agiter quelque temps avec un vingtième environ de son poids d'eau, à laisser déposer complètement (1) l'eau excédante en maintenant le vase pendant quelques jours dans un lieu chaud, puis à décantier et conserver le baume surnageant. $\frac{1}{10}$ de magnésie calcinée anhydre solidifie le baume ainsi hydraté en l'espace de quelques jours et souvent de vingt-quatre heures.

*Sur l'existence du perchlorure de manganèse et de ses congénères,
du brome et de l'iode.*

Par M. J. NICKLÈS.

Présenté à l'Académie des sciences le 6 mars 1865.

En traitant du peroxyde de manganèse par de l'acide chlorhydrique, on obtient du chlore libre en vertu de l'équation



D'habitude, les traités ajoutent que la moitié du chlore se dégage parce que le composé correspondant au peroxyde de

(1) Il est nécessaire que cette séparation soit aussi complète que possible, car nous avons remarqué qu'un excès considérable d'eau laisse au mélange solidifié une certaine viscosité.

manganèse, c'est-à-dire le bichlorure ou perchlorure Mn Cl^2 , n'existe pas, car, s'il en était autrement, on aurait l'équation



et par conséquent, point de chlore libre.

Le but de ce travail est de faire voir que ce perchlorure peut être réellement obtenu, et qu'il en est de même de ses congénères du brome et de l'iode, sinon du fluor.

Ayant reconnu antérieurement que si l'eau détruit sans peine certains composés métalliques perchlorés, perbromés, etc. (1), l'éther leur donne, au contraire, de la stabilité, j'ai vu dans ce fait la possibilité d'obtenir les composés haloïdes correspondant aux peroxydes et de remplir ainsi dans le groupe des chloroïdes une lacune que la théorie a à peine essayé de combler.

On peut y arriver de deux manières, soit en traitant par un courant de chlore sec (quand il s'agit de perchlorures), le protochlorure de manganèse, par exemple, placé dans de l'éther anhydre, soit en attaquant par du gaz chlorhydrique desséché, le peroxyde de manganèse en présence de l'éther ou d'un alcool anhydre.

Le choix du liquide n'est pas indifférent, car il doit être susceptible de dissoudre le composé que l'on cherche; aussi tous les perchlorures ne prennent pas naissance dans l'éther : Pb Cl^2 est dans ce cas.

Le procédé par le chlore est peu expéditif; il demande un contact prolongé entre le peroxyde et l'éther chargé de chlore et ne donne, en définitive, qu'un liquide vert clair, chargé de produits organiques chlorés et ne contenant que peu de manganèse. On réussit mieux avec un liquide tel que l'alcool amylique qui dissout le protochlorure de manganèse, mais, dans ce cas même, le résultat n'est pas net, et une grande partie du

(1) Consulter mon mémoire sur « les éthers halométalliques du thallium » dans la *Revue des Sociétés savantes* du 15 avril 1864, p. 273; mon mémoire « sur les éthers chloro et bromométalliques du thallium » dans *Journ. de pharm. et de chim.*, 4 série, t. I, p. 24 et *Mémoires de l'Acad. de Stanislas*, année 1864.

protochlorure dissous est précipitée par l'acide chlorhydrique produit.

Plus simple est le procédé par le gaz chlorhydrique; il suffit même d'agiter dans un tube un peu de peroxyde de manganèse avec de l'éther saturé de gaz ClH , pour obtenir à l'instant même, un liquide d'un beau vert renfermant le composé en question. C'est une expérience de cours. Elle réussit dans tous les cas et surtout quand on a soin de rafraîchir le vase. Mais veut-on avoir une certaine quantité de ce corps, il convient de faire arriver le gaz chlorhydrique sec dans le mélange de peroxyde et d'éther convenablement refroidi. Le produit, de couleur verte, est très-altérable et émet du gaz chlorhydrique. Le phosphore le décolore en donnant lieu à du protochlorure de manganèse; de même aussi les gaz sulfureux et sulfhydrique, la limaille de fer ou celle de zinc, l'antimoine en poudre ou le sulfure d'antimoine : ce dernier occasionne, de plus, un dégagement d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de plomb donne du soufre libre, les iodures alcalins abandonnent de l'iode, et les matières colorantes organiques telles que l'indigo en sont rapidement anéanties.

L'eau employée dans une certaine proportion le décompose en régénérant le peroxyde de manganèse; toutefois son action est moins prompte en présence de l'acide chlorhydrique et ne s'effectue alors que moyennant un supplément d'eau.

Le perchlorure de manganèse est insoluble dans le sulfure de carbone.

Il se détruit rapidement en présence, non-seulement, des alcalis, mais même des chlorures alcalins, et ne manifeste aucune tendance à s'unir avec eux, ce qui permet de soupçonner l'existence de composés chloromanganiques, correspondant aux acides du manganèse.

L'éther le dissout et affecte alors une série de teintes rappelant le caméléon. Il faut beaucoup d'éther pour que le liquide devienne transparent; sa couleur est alors d'un beau violet. Avec moins d'éther, la coloration est tellement foncée qu'on ne voit plus à travers, même quand on opère avec un tube mince; toutefois, en y regardant de près, on reconnaît que l'éther ne dissout pas intégralement le tout en toutes proportions, comme

on le pourrait inférer de ce qui est dit dans ma note aux *Comptes rendus* (t. LX, p. 480).

Une petite quantité d'eau est supportée par lui sans altération; avec une proportion plus grande il brunit, et puis, à mesure que l'eau arrive, la dissolution, d'abord limpide, se trouble en donnant lieu à un précipité brun formé de peroxyde contenant plus ou moins de sesquioxyde.

Se fondant sur l'action que l'eau exerce sur certains chlorures ou bromures d'ordre supérieur, on pourrait voir un oxychlorure dans ce précipité. La vérification que j'ai faite de cette vue ne me permet pas de la partager à moins d'admettre que ledit oxychlorure est tellement peu stable qu'il se détruit au moindre lavage.

Le perchlorure de manganèse tel que je l'ai obtenu, contient toujours de l'éther et les éléments de l'eau. J'ai fait bien des tentatives pour isoler ce composé si altérable; peine perdue! le perchlorure se réduit dès qu'on lui enlève l'eau et l'éther et il se dépose des cristaux de protochlorure de manganèse.

Les seuls agents qui lui donnent quelque stabilité sont ceux-là aussi qui en communiquent à l'eau oxygénée, savoir les acides et l'éther.

Les combinaisons qu'il forme avec ce dernier varient singulièrement par leur composition; j'en ai analysé un grand nombre; l'une des plus simples est la suivante, elle cadre assez bien avec la formule



Je l'ai obtenue avec du peroxyde natif (pyrolusite) préalablement réduit en poudre, puis séché à 100° C. Elle contenait un peu d'oxyde de fer qui a tout naturellement pris part à la réaction.

Après l'avoir introduit dans un ballon contenant un peu d'éther et plongeant dans de la glace, on fit arriver un courant de gaz chlorhydrique sec et l'on agita de temps en temps jusqu'à ce que le gaz s'échappât sans être absorbé. On filtra rapidement dans un ballon refroidi et du produit on fit deux parts: l'une destinée au dosage des éléments minéraux, l'autre à l'analyse organique. La pesée de la première fut faite en vase clos; celle

de la seconde fut effectuée dans de petites boules de verre comme d'habitude.

Voici, d'ailleurs, le détail des précautions à prendre pour analyser ce liquide fumant, si enclin à perdre du gaz chlorhydrique alors même qu'il ne contient pas de ce dernier à l'état de liberté.

Dosage des éléments minéraux.

Le ballon à fond plat employé pour la pesée est fermé par un bouchon de liège traversé par un tube allant jusqu'au fond. Quand la pesée est faite, on replace l'appareil dans un mélange réfrigérant et l'on ajoute quelques gouttes d'eau par le tube plongeant. On agite et l'on ne remet de l'eau que quand le ballon a repris la température du milieu glacé, ce qui se fait sans retard. On complète la dose d'eau nécessaire, puis on ajoute du carbonate de soude exempt de chlore; enfin on chauffe jusqu'à ébullition, après quoi l'on filtre sur du papier exempt de cendres et on calcine afin de réduire le manganèse à l'état de $Mn^2 O^3$ pour le doser en cet état.

Les eaux mères contiennent tout le chlore; on neutralise par de l'acide azotique pur et l'on dose à l'état de chlorure d'argent.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Les petites boules étant tarées, on les remplit aussitôt avec du liquide contenu dans un verre à pied entouré de glace lorsqu'on n'opère pas en temps d'hiver. Tout doit être disposé pour pouvoir immédiatement garnir le tube à combustion et procéder à l'analyse, car si l'on donne au liquide le temps de s'altérer, il devient le foyer d'une abondante émission de gaz chlorhydrique qu'il n'est plus possible de maîtriser, lorsqu'on brise la pointe des boules au moment où il s'agit de les introduire dans le tube. La combustion, qui se fait avec du chromate de plomb, doit être conduite avec toute la prudence que nécessite l'analyse d'un liquide ayant la volatilité de l'éther hydrique.

Voici les résultats obtenus avec le perchlorure susdit :

| | | | |
|-----------------|-------|--------------------------------|---------------------------|
| 0,285 opt donné | Cl Ag | 0,145 = 0,035 | Cl = 12,28 % |
| 1,391 | — | Mn ² O ⁴ | 0,118 = 0,085 Mn = 4,27 % |
| 0,636 | — | CO ² | 1,190 = 0,324 C = 50,94 % |
| | | HO | 0,618 = 0,068 H = 10,69 % |

Rapprochant ces résultats et tenant compte de la présence d'un peu de sesquichlorure de fer, on arrive à la formule



En effet,

| | Calculé. | | Trouvé. |
|---------------------------|-------------|-------|---------|
| Cl ² | 71 | 12,66 | 12,28 |
| Mn. | 27,5 | 4,88 | 4,27 |
| C ¹⁴ | 288 | 51,42 | 50,94 |
| H ⁸ | 62 | 11,06 | 10,69 |
| O ¹⁴ | 112 | " | " |
| | <hr/> 560,5 | | |

Je n'ai pu obtenir une seconde fois la même combinaison. Toujours les résultats varient avec le peroxyde pur aussi bien qu'avec la pyrolusite; toutefois, ils pivotent autour de la formule qui vient d'être indiquée.

De cette tendance à former des combinaisons variées, faut-il conclure que le composé dont on vient de donner la formule n'est qu'un mélange? Je ne le pense pas; au contraire, je le considère comme défini. En effet, ce ne peut être une simple dissolution dans l'éther, car si l'on traite du peroxyde de manganèse par de l'eau saturée de gaz chlorhydrique, on obtient un liquide *brun* qui *verdit* en présence de l'éther anhydre, engendrant ainsi un produit semblable au précédent et donnant, par suite, lieu à du peroxyde de manganèse lorsqu'on le décompose par l'eau (1).

De nombreuses analyses me permettent de l'affirmer, bien que la composition du produit obtenu dans ce cas ne soit pas identique à la précédente et que l'eau s'y trouve, cette fois, en assez forte proportion de même que l'acide chlorhydrique libre.

(1) L'éther ou l'alcool saturés de gaz ClH ne sont pas seuls aptes à produire cette curieuse réaction.

L'éther chloroborique et son congénère du brome se comportent de même, bien qu'ils soient exempts d'acide libre. (V. *Compt. rend.* t. LX, p. 800.)

J'ajoute que, grâce à ce dernier, le liquide a acquis quelque stabilité et qu'il s'épaissit à mesure qu'il fixe de l'éther.

Pour se troubler en donnant lieu à du peroxyde, il exige beaucoup plus d'eau que n'en demande un perchlorure exempt d'acide chlorhydrique libre.

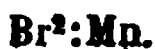
S'il s'agit d'en faire l'analyse, on n'a pas besoin d'attendre que le trouble se soit déclaré; après avoir ajouté assez d'eau pour amener la coloration brune, on n'a plus qu'à introduire, de temps à autre, du carbonate de soude en morceaux pour déterminer la décomposition voulue; on achève celle-ci en faisant bouillir pendant quelques instants.

Perbromure de manganèse $Mn Br^2$.

Le perbromure de manganèse partage, en général, les propriétés du perchlorure et se prépare comme lui, en sorte que nous pourrions être bref. Le liquide éthéré est de couleur verte à moins qu'il n'ait été obtenu avec du peroxyde natif ou ferrugineux; dans ce cas il est jaune foncé à cause du sesquibromure de fer qui a pris naissance et qui se forme plus vite que le composé manganique, l'acide bromhydrique, portant, de préférence, son action sur l'oxyde de fer.

Le perbromure de manganèse est moins stable que le perchlorure de ce métal; toutefois il se conserve assez bien en présence d'un excès d'acide bromhydrique et admet, comme lui, une certaine quantité d'eau avant de se décomposer.

Il fixe de l'éther en proportions très-variables, et jusqu'ici, je n'ai pu obtenir de composé nettement défini. Le seul fait qui se dégage de mes analyses, c'est que ces liquides renferment le brome et le manganèse dans les rapports de 85:14, c'est-à-dire sensiblement::



Le composé éthéré se dissout dans une grande quantité d'éther anhydre et y éprouve, comme ses congénères, les changements de couleur qui rappellent le caméléon. La couleur violette qui se produit en dernier lieu persiste pendant quelque temps.

Ce jeu de couleurs se manifeste également avec du perbromure obtenu en traitant le peroxyde de manganèse à froid, par

de l'acide bromhydrique en dissolution saturée. Le liquide s'épaissit à mesure que l'éther arrive ; la coloration qui se produit d'abord est très-riche ; elle est bien plus persistante qu'elle ne l'est quand on n'a pas employé un excès d'acide.

Periodure de manganèse Mn I^{er}.

C'est un liquide vert contenant de l'éther et les éléments de l'eau tout comme les précédents et partageant leurs propriétés les plus caractéristiques. Il ne bleuit pas le papier amidonné quand il est sec, mais la couleur bleue se développe dès qu'on fait intervenir l'eau.

Je n'ai pu obtenir ce liquide vert au moyen de l'acide iodhydrique fumant et du peroxyde de manganèse en poudre ; qu'on ajoute ou non de l'éther, le liquide rougit, car il se sépare de l'iode.

Le periodure de manganèse craint donc l'eau bien plus que ne le font ses congénères du brome et du chlore ; il se comporte en ceci comme l'acide iodothallique (*Mém. de l'Acad. de Stanislas* 1864 et *Journ. de pharm. et de chim.*, 4 série, t. I, p. 82) qui, lui aussi, est moins stable que ne le sont ses congénères haloïdes.

La présence d'un iodure alcalin n'augmente pas sa stabilité à en juger par une expérience dans laquelle de l'eau saturée de gas iodhydrique et d'iodure de potassium a été traitée par du peroxyde de manganèse ; la dissolution est devenue rouge à la faveur d'une certaine quantité d'iode qui a été mise en liberté.

Composés correspondant au sesquioxyde Mn³O³.

Ils se préparent avec l'oxyde Mn³O³ obtenu en calcinant le carbonate de manganèse au contact de l'air. Très-ressemblants aux précédents, ils forment comme eux, avec l'éther ou l'alcool, des combinaisons vertes capables de changer de couleur en offrant comme eux successivement les reflets du caméléon. De même aussi ils s'échauffent en présence de l'eau en donnant d'abord une dissolution brune, limpide, laquelle, en présence d'une plus grande quantité d'eau, se remplit de flocons bruns d'oxyde de manganèse.

Ils sont insolubles dans le sulfure de carbone, se décolorent au contact du chlorhydrate ou du bromhydrate d'ammoniaque en dissolution saturée, et s'altèrent également en présence du bichlorure de mercure en dissolution dans l'éther anhydre.

Avec les alcools déshydratés, ces liquides changent de couleur en se dissolvant.

Comme ils sont très-altérables, on ne saurait songer à les purifier ; ici encore il en est comme des précédents auxquels ils ressemblent sous tant de rapports.

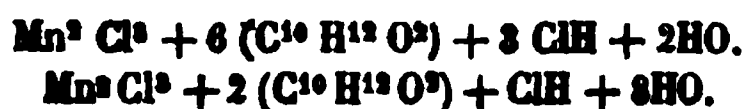
De même qu'eux, sinon plus facilement encore, ils prennent naissance quand on traite de l'oxyde manganosomanganique par l'un des éthers halo-boriques dont il a été question plus haut.

Sesquichlorure de manganèse Mn^3Cl^3 .

Il a été préparé avec de l'oxyde Mn^3O^4 , obtenu par la calcination du carbonate de manganèse. C'est un liquide vert, insoluble dans le sulfure de carbone. Peu d'eau n'en modifie pas sensiblement la couleur, mais une proportion plus grande occasionne une coloration brune. Avec le chloroforme, la couleur verte disparaît peu à peu, en même temps qu'il se produit un précipité cristallin de protochlorure de manganèse. Il se décolore également en présence du sel ammoniac en dissolution saturée. La dissolution brune qu'il donne avec l'acide chlorhydrique à saturation verdit en présence de l'éther anhydre ; ce composé vert se maintient pendant quelque temps ; un grand excès d'éther en dissout une partie en passant par une série de colorations qui rappellent le caméléon.

Avec les alcools, le chlorure $Cl^3 Mn^3$ se comporte en général comme avec l'éther. J'ai analysé la dissolution dans l'alcool amylique, elle contient de l'acide chlorhydrique en excès. Il est probable que l'opération a été interrompue avant que l'absorption fût complète.

Deux opérations successives m'ont donné des résultats cadrant assez bien avec les formules suivantes :



Ce sont des liquides verts, facilement réduits par l'acide sulfhydrique ou l'acide sulfureux.

Sesquibromure de manganèse Mn^2Br^3 .

On ne trouve dans les auteurs aucune donnée positive sur ce composé, dont l'existence est depuis longtemps entrevue par la théorie. Ce que j'ai à en dire se calque sur le sesquichlorure. C'est un liquide vert qui se prépare comme lui, à cela près que si le sesquioxyde employé est ferrifère, c'est l'oxyde de fer qui entre le premier en jeu, ce qui peut alors donner lieu à un liquide éthéré, jaune brun, insoluble dans l'éther anhydre, au fond duquel il se réunit sous la forme d'une couche huileuse.

Cette matière perd de l'éther par la chaleur sans que le chlorure en soit altéré, car après avoir été évaporée à siccité, elle n'a pas perdu la propriété de former un éther bromométallique, insoluble dans l'éther anhydre. Il y a peut-être là le germe d'un procédé de séparation du fer d'avec le manganèse.

Dès le début de ces recherches, j'ai fait l'analyse du sesquibromure de manganèse en opérant sur un liquide qui avait été préparé avec du peroxyde et du bromhydrique qui n'était pas tout à fait pur; je n'ai reconnu qu'après coup que le perchlorure avait passé à l'état de sesquichlorure.

8^{gr},443 de liquide éthéré ont donné lieu à

$$Mn^2O^4 = 0^{\text{gr}},316 = 0,227 Mn = 2,688 \%$$

$$Br Ag = 2,214 = 0,942 Br = 11,15 \%$$

$$MnBr^2 \text{ exige } 15 \% \text{ de brôme}$$

$$Mn^2 Br^3 \text{ n'en exige que } 11 \%$$

C'est donc à ce dernier que j'avais à faire.

Le sesquibromure de manganèse se forme encore en traitant le sesquioxyde par de l'acide bromhydrique fumant et bien refroidi; ajoutant ensuite de l'éther anhydre, on obtient un liquide vert, éthéré, comme nous en connaissons maintenant.

Pareille combinaison verte prend naissance en mettant de l'oxyde manganoso manganique en contact avec de l'éther bromoborique même exempt d'acide bromhydrique libre.

Sesquiodure de manganèse Mn^2I^3 . Sesquiodure de fer Fe^2I^3 .

Préparé au moyen du sesquioxyde de manganèse, de l'éther anhydre et un courant de gaz iodhydrique sec, il constitue un liquide vert, peu stable, qui se décompose énergiquement en présence de l'iodure de potassium en dissolution aqueuse saturée. De l'iode est mis en liberté à cette occasion en même temps qu'il se précipite de l'iodure de potassium.

Le liquide vert n'agit sur le papier amidonné qu'autant que celui-ci est humide. A sec, l'action ne se manifeste qu'à la longue.

Le sesquioxyde de fer donne des résultats analogues. Toutefois le liquide obtenu n'est pas vert, mais rouge; ensuite il est bien moins stable, mais dans les premiers temps il n'est pas précipité par le prussiate rouge; plus tard cependant, il se produit un précipité bleu, bien que le liquide renferme de l'iode libre.

C'est probablement la présence simultanée de l'iode et du protoiodure de fer qui a fait rejeter par Gmelin (*Traité*, 4^e édition, t. III, p. 235) l'existence du sesquiodure de fer Fe^2I^3 .

Conclusions.

Dans le tome II du *Traité de chimie* de M. Dumas (année 1828), on lit, à la page 129, ce qui suit :

« Mais tandis que, pour les quatre classes indiquées, nous
« voyons les chlorures répéter avec une fidélité remarquable
« tous les composés auxquels l'oxygène donne naissance, on ob-
« serve avec étonnement que les oxydes singuliers ne présentent
« jamais de chlorures correspondants par la composition ou par
« les propriétés. Les oxydes singuliers, traités par l'acide hydro-
« chlorique, donnent tous un dégagement de chlore et un
« chlorure inférieur ou bien du peroxyde d'hydrogène et un
« chlorure inférieur encore. On n'a pu d'ailleurs, par aucun
« autre procédé, combiner le chlore dans la proportion qui con-
« viendrait à ces sortes de corps. On arrive toujours au-dessus
« ou au-dessous de cette proportion. Quelle que soit la cause de
« ce phénomène, il est trop général pour que nous n'ayons pas
« dû le faire remarquer.

« Ajoutons que parmi les recherches de chimie minérale
« dignes d'être tentées, celles qui auraient pour objet la décou-
« verte des chlorures singuliers mériteraient une attention par-
« ticulière, en ce sens que de tels corps auraient sans doute des
« réactions analogues à celles des oxydes correspondants, et con-
« duiraient par cela même à produire un perchlorure d'hydro-
« gène analogue à l'eau oxygénée. »

Quoiqu'elles remontent à près de quarante ans, ces remarques ont conservé toute leur actualité, et les traités qui portent le millésime 1865 ont pu dire avec raison « La classe des per-
« chlorures n'existe pas, ou du moins on ne connaît pas encore
« de chlorures de cette catégorie. » Mais par ce qui précède, on voit que cette connaissance nous est désormais acquise.

On voit aussi qu'avec les *perchlorures* il faut encore admettre l'existence des *perbromures* et celle des *periodures*, ce qui rend assez probable celle des *perfluorures*.

Quant à leur attitude à l'égard des réactifs, on peut affirmer qu'ils ne sont ni *acides*, car loin d'acquérir de la stabilité, ils se détruisent en présence des substances basiques, ni de *nature alcaline*, car ils s'unissent avec l'éther comme le font les chlorides ou chlorures acides, ni enfin, de *nature neutre*, car les acides leur donnent de la stabilité de même que l'éther.

Que par conséquent, ils méritent à tous égards le titre de « singuliers » que M. Dumas leur a imposé par avance.

Le procédé au moyen duquel je les obtiens, peut être appliqué aussi à la préparation d'autres composés haloïdes, notamment de ceux correspondant aux sesquioxydes. On en a la preuve dans ce qui précède. De même j'ai pu obtenir avec lui les composés haloïdes correspondants à l'acide borique;

Ceux répondant à l'acide arsénique et tant d'autres également inédits dont il sera question dès que j'aurai pu terminer les analyses qui s'y rapportent.

Le procédé que je fais connaître dans ce mémoire est donc bien un procédé général. Convenablement appliqué, il permettra, je l'espère, d'établir ce fait, savoir : que les différents degrés d'oxydation des métaux ont leur représentant dans le groupe des chloroïdes.

Examen chimique de l'eau d'un puisard ;

Par MM. ROBINET et J. LEFORT.

On a remarqué depuis longtemps que des amas d'eau, très-voisins des eaux courantes, fleuves ou rivières, offraient une composition chimique fort différente de celle des eaux de ces cours d'eau.

La même observation a été faite sur l'eau des puits creusés dans le voisinage des rivières, bien que la hauteur de l'eau dans ces réservoirs artificiels, fût évidemment influencée par la hauteur de l'eau dans la rivière.

C'est ainsi qu'à Paris on voit les puits de l'île Saint-Louis donner une eau d'aussi mauvaise qualité, que celle des puits situés à deux ou trois kilomètres du fleuve.

C'est encore ainsi qu'on a vu un puits creusé à cent mètres de la Seine, en plein sable, et soumis pendant quinze jours aux efforts de deux locomobiles qui en extrayaient 2,000 mètres cubes d'eau par vingt-quatre heures, donner encore 54 degrés hydrotimétriques, lorsque l'eau de la Seine, examinée au même moment, ne donnait que 18 degrés.

A Moulins, sur la rive droite de l'Allier, et à 100 mètres environ de la rivière, la compagnie du chemin de fer a fait établir, il y a un certain nombre d'années, un puisard d'eau pour alimenter le service de sa gare.

La compagnie avait pensé qu'elle aurait par ce moyen de l'eau de l'Allier, dont la pureté est assez remarquable.

Or, il résulte des expériences faites sur les lieux, en 1862, par l'un de nous (M. Robinet), que la machine à vapeur n'élevait pas seulement l'eau de la rivière, mais encore de l'eau douce d'infiltration des terrains sédimentaires qui bordent la rivière.

Un essai hydrotimétrique a montré que, tandis que l'eau de l'Allier marquait 7°, celle du puisard de la machine à vapeur accusait 36°.

L'objet de cette note est de faire connaître un exemple nouveau et assez curieux de cette singularité.

La ville de Nevers est située sur la rive droite de la Loire.

L'administration désirant assurer aux habitants la jouissance d'une eau toujours limpide et à une température moyenne constante, a fait diriger sur deux réservoirs les eaux de deux sources d'excellente qualité. Mais ayant reconnu bientôt que le débit de ces sources était insuffisant, l'administration a fait creuser, sur la rive gauche du fleuve, et à une centaine de mètres de la berge, un puisard destiné à recueillir les eaux de la Loire. Ces eaux, élevées par une machine à vapeur, sont envoyées dans la ville.

On avait supposé que le puisard serait alimenté par les eaux de la Loire, très-pures, comme on sait, mais souvent troublées par des limons, qui diffèrent suivant que les crues viennent de terrains silicieux ou de terrains argileux.

On espérait que l'eau trouble du fleuve en se rendant au puisard, et filtrant à travers les sables, arriverait limpide dans ce réservoir, et dans le même état aux concessionnaires de la ville.

Cette attente a été trompée. L'eau du puisard diffère beaucoup de l'eau de la Loire. Ce sont ces différences que nous nous proposons d'exposer ici, parce qu'elles nous ont paru remarquables.

L'eau du puisard n'est pas limpide; elle est troublée par une matière d'apparence ocreuse et de couleur jaune brun.

A la surface de cette eau, apparaît une couche légère d'une substance irisée.

L'eau a une saveur évidemment ferrugineuse. Elle forme dans le puisard, dans les conduits en fonte, dans les bassins des fontaines, un dépôt ayant toutes les apparences du peroxyde de fer ou du carbonate de fer.

Cette eau a été analysée trois fois. Voici les résultats de l'analyse pour 1 litre.

Acide carbonique libre, quantité variable; on en a reconnu jusqu'à 17, 5 centimètres cubes par litre.

Titre hydrotimétrique variable de 20 à 25 degrés.

Composition pour un litre.

| | |
|-----------------------------------|-------------|
| | gram. |
| Carbonate de chaux. | 0,139 |
| Sulfate de chaux. | 0,007 |
| Oxyde de fer suspendu. | 0,060 |
| Phosphate de chaux. | |
| Sulfate de potasse. | 0,073 |
| — de magnésie. | |
| Chlorure de sodium. | |
| Nitrate de potasse. | 0,040 |
| Matière organique azotée. | |
| | <hr/> 0,319 |

L'eau de la Loire, étudiée aux mêmes moments, a donné :

Titre hydrotimétrique. 5 à 7 degrés.

Composition pour 1 litre :

Acide carbonique libre. 2 à 7 cent. cubes.

| | | | |
|------------------------------|--------------|----|--------------|
| | gram. | | |
| Carbonate de chaux. | 0,0175 | ou | 0,0860 |
| Chlorure de calcium. | 0,0148 | — | 0,0228 |
| — de magnésium. | 0,0180 | — | 0,0180 |
| | <hr/> 0,0503 | | <hr/> 0,0768 |

Le rapprochement de ces analyses dispense de tout commentaire. Il est évident que si le puisard est alimenté par l'eau de la Loire, celle-ci, en traversant les terres qui séparent le puisard du cours d'eau, enlève à ces terres plusieurs substances qu'elle ne contenait pas, et cela en proportions considérables.

Or, comme la distance entre le puisard et le fleuve n'est que d'une centaine de mètres, il paraît impossible d'admettre que l'eau de la Loire a pu se modifier à ce point dans un aussi court trajet.

La connaissance que nous avons acquise de la nature géologique des terrains de la contrée, ne nous a pas laissé le moindre doute sur l'origine des eaux du puisard. Elles viennent des terrains ferrugineux qui abondent sur la rive gauche de la Loire, et se chargent de nouveaux principes en traversant les alluvions tourbeuses que rencontre le fleuve dans cette partie de son cours.

Cette conclusion a été confirmée par l'analyse de l'eau de plusieurs mares, étangs, et puits voisins du puisard de la ville.

Enfin, l'analyse très-soignée du dépôt formé par l'eau du puisard, a levé tous les doutes.

Voici cette analyse pour cent parties.

| | |
|----------------------------------|--------|
| Oxyde de fer. | 62,51 |
| Acide humique ou ulmine. | 19,92 |
| Phosphate de fer. | 3,01 |
| — de manganèse. | 0,28 |
| Arséniate de fer. | 0,22 |
| Carbonate de chaux. | 1,08 |
| — de magnésie. | 0,68 |
| Alumine. | 2,29 |
| Silice et sable. | 2,17 |
| Eau et perte. | 7,84 |
| | <hr/> |
| | 100,00 |

On reconnaît sans peine dans ces résultats les divers matériaux des minerais de fer dont la composition est si bien constatée.

Ainsi donc, voilà un réservoir d'eau artificiel, creusé à quelques mètres du lit d'un fleuve, qui se remplit d'une eau *très-minéralisée*; arrivant là, probablement de loin, influencée quant à la hauteur de l'eau, par la hauteur de celle du fleuve, et ne pouvant fournir cependant pour les usages auxquels cette eau était destinée, qu'un liquide trouble, ferrugineux et impropre à la plupart de ces usages.

Il nous a paru qu'il n'était pas sans intérêt de faire connaître un état de choses aussi singulier, et qu'assurément il était très-difficile de prévoir.

Ces exemples que l'on pourrait multiplier au besoin, montrent combien il est important, pour l'établissement des puits et des puisards le long des cours d'eau, de tenir compte de la nature des terrains environnants, et de soumettre à une analyse rigoureuse les eaux que l'on veut utiliser.

De l'arsénite de strychnine;

Par M. F. CERESOLI, pharmacien à Paris.

Lorsque pour la première fois M. le professeur Grimelli, de Modène (Italie), voulut essayer dans la thérapeutique l'arsénite de strychnine, un chimiste italien, M. Chiappero, de Turin, se chargea de le préparer. A cet effet, il faisait une solution d'a-

cide arsénieux dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, et neutralisait l'acide arsénieux par la strychnine. A la rigueur, cette méthode de préparation présente une chance de réussite, si toutefois on est disposé à perdre tout le chlorhydrate de strychnine, perte qui aurait lieu à cause des lavages réitérés et prolongés qui sont nécessaires.

Quoique le chlorhydrate de strychnine jouisse d'une grande solubilité dans l'eau, il arrive cependant bien souvent que ce sel cristallise avec l'arsénite, et alors il est bien difficile de les séparer par la voie des lavages. C'est pour ce motif que le sel obtenu par M. Chiappero, et par lui appelé *arsénite de strychnine*, n'était qu'un mélange d'arsénite et de chlorhydrate de cette base.

Lorsque la thérapeutique met un corps en usage, il est nécessaire que ce corps soit bien défini, et lorsqu'il porte un nom scientifique, par lequel on désigne sa constitution chimique, il est du devoir du chimiste de ne pas s'éloigner des lois de la science qu'il cultive.

Convaincu que le sel préparé par M. Chiappero n'était qu'un mélange d'arsénite et de chlorhydrate de strychnine, et désireux d'un autre côté d'avoir un sel bien défini, je l'ai préparé par le procédé de double décomposition, procédé qui selon M. Chiappero, ne réussirait pas. A vrai dire, M. Chiappero avait essayé de décomposer l'arsénite de potasse par le chlorhydrate de strychnine, et ce procédé ne lui a pas réussi; mais si au chlorhydrate de strychnine il avait substitué le sulfate de la même base, il aurait obtenu d'un côté du sulfate de potasse, et de l'autre côté de l'arsénite de strychnine.

Quoique ces deux sels se précipitent ensemble, leur séparation n'est pas difficile, parce que l'arsénite de strychnine est parfaitement soluble dans l'alcool à $+ 86^{\circ}$, et le sulfate de potasse absolument insoluble dans ce liquide.

Voici le procédé que j'ai suivi pour obtenir l'arsénite de strychnine :

| | gr. |
|----------------------------|-------|
| Potasse caustique. | 8,12 |
| Acide arsénieux. | 3,30 |
| Eau distillée. | 40,00 |

Ayant porté l'eau à l'ébullition et la potasse caustique y étant complètement dissoute, j'y ai ajouté l'acide arsénieux, qui s'est parfaitement dissous dans la solution alcaline.

D'autre part, j'ai pesé :

Acide sulfurique monohydraté, 2 grammes 65 centigrammes.

Strychnine pure cristallisée, 12 grammes.

Ayant dilué l'acide sulfurique avec 20 grammes d'eau distillée, et porté à l'ébullition, j'y ai mis la strychnine qui s'est dissoute complètement.

Les deux solutions étant faites et tenues à la température de + 40° environ, j'ai versé la solution d'arsénite de potasse dans celle de sulfate de strychnine. Il s'est produit aussitôt une masse mamelonnée, mais par l'action de la chaleur une grande partie s'est dissoute.

La liqueur a été filtrée bouillante, la partie insoluble restée sur le filtre, était presque entièrement composée de sulfate de potasse.

J'ai réduit presque à siccité le liquide filtré, et le sel obtenu a été redissous dans l'alcool absolu pour séparer complètement tout le sulfate de potasse. Le résidu de la première filtration provenant de la solution aqueuse a été lavé à plusieurs reprises avec de l'alcool pour dissoudre tout le sel de strychnine.

Les deux solutions alcooliques réunies et concentrées à une douce chaleur, je les ai abandonnées à la cristallisation spontanée.

Au bout de deux jours, j'ai observé des cristaux parfaitement nets de forme cubique.

L'arsénite de strychnine cristallise en cubes, d'un blanc mat; il contient de l'eau qu'il perd au contact de l'air en devenant presque efflorescent. La chaleur le décompose complètement et laisse pour résidu un charbon noir et poreux. L'odeur qu'il développe par l'action de la chaleur est empyreumatique. Vers la fin, on obtient des vapeurs blanches denses, et l'odeur d'ail particulière à l'arsenic. Sa saveur est amère et métallique. Il est sans action sur la lumière polarisée, soluble dans l'alcool, moins soluble dans l'éther. 10 parties d'eau bouillante, ou 35 parties d'eau froide, dissolvent une partie d'arsénite de strychnine.

Ce sel analysé donne la formule suivante :



Je crois qu'un produit qui cristallise aussi régulièrement, ne tardera pas à prendre sa place parmi les corps bien définis.

Si la thérapeutique y trouvait un moyen d'action utile, la certitude du dosage que permettrait sa composition présenterait un avantage incontestable.

Note sur les tannins.

Par M. FILHOI.

La question de savoir s'il existe un ou plusieurs tannins a été mise à l'étude par les membres du congrès des pharmaciens. Cette intéressante question a été discutée par plusieurs savants, et elle a été diversement résolue. Pour décider s'il y a plusieurs espèces de tannins, il faut avant tout s'entendre sur ce qu'on désigne sous le nom de *tannins*. Si l'on donne ce nom à tous les principes immédiats qui communiquent à certains végétaux la propriété de transformer en cuir les peaux des animaux, l'analyse des substances végétales avec lesquelles on peut faire du cuir conduira sans aucun doute à trouver qu'il existe plusieurs espèces de tannins parfaitement définies. En effet, les substances connues sous le nom de *quercitron* et d'*acide morintannique* ont la propriété de se combiner avec les peaux de manière à les transformer en cuir; elles précipitent la gélatine de ses dissolutions et elles donnent avec les sels de fer un précipité d'un vert ou d'un rouge foncé. Elles diffèrent des tannins de la noix de Galles en ce qu'elles sont cristallisables, tandis que celui-ci ne l'est pas, et en ce que le composé qu'elles produisent avec le sesquioxyde de fer n'est pas d'une couleur bleue. Le quercitron et l'acide morintannique sont des substances bien définies, qu'on ne saurait confondre avec l'acide tannique, et qu'on peut cependant considérer comme des tannins, si l'on accepte la définition que j'ai proposée plus haut.

Il me semblerait tout aussi-rationnel d'admettre qu'il y a plusieurs tannins que d'admettre qu'il y a plusieurs matières albuminoïdes. Les diverses espèces qui constitueraient alors le groupe

des tannins auraient des propriétés qui leur seraient communes (celles de tanner les peaux, de précipiter la gelatine de ses dissolutions), et des propriétés particulières à chacune d'elles.

Je me propose de publier ultérieurement les observations que je rassemble depuis longtemps sur ce sujet.

De l'influence du plâtrage sur la composition des vins,

PAR M. G. CHANCEL.

Une Commission dont je faisais partie fut chargée en 1854, par la chambre de commerce de Montpellier, d'étudier l'importante question du plâtrage des vins. Les résultats de nos recherches ont fait l'objet d'un rapport rendu public (1), et nos conclusions viennent d'être reproduites, en ce qu'elles ont d'essentiel, dans un travail récemment communiqué à l'académie par MM. Bussy et Buignet (2). Ces travaux ayant eu pour unique objet l'examen de l'action du plâtre sur le vin ou sur de l'eau alcoolisée saturée de tartre, à la température ordinaire, sont loin de suffire pour expliquer comment les choses se passent en réalité, dans la pratique : là, en effet, le plâtre est ajouté à la vendange en saupoudrant le raisin au moment du foulage et se trouve ainsi appelé à réagir pendant toutes les phases de la fermentation.

Je poursuis depuis plusieurs années des recherches sur la constitution chimique des vins et les phénomènes de la vinification. Je crois devoir en extraire, aujourd'hui, à cause de leur actualité, quelques résultats relatifs à la question du plâtrage.

Le plâtre agit sur les vins de diverses manières; il importe de ne pas oublier qu'il exerce sur eux une action purement physique de défécation. Mais je me bornerai ici à citer celles de mes expériences qui démontrent à quels résultats erronés on serait conduit si l'on voulait juger la question du plâtrage, tel

(1) Rapport adressé à la Chambre de commerce de Montpellier, par MM. Barard, Chancel et Cauvy.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 200.

qu'il est pratiqué, d'après les données fournies par l'étude de l'action du plâtre sur les vins ou sur l'eau alcoolisée.

L'expérience démontre que la quantité de raisins du Midi qui donne 1 litre de vin contient environ 8 ou 9 grammes de tartre. Le vin obtenu ne renferme cependant que 2 grammes à 2^r,5 de ce sel par litre. Une grande quantité de bitartrate reste donc dans le marc.

Pour me rendre compte des causes qui pouvaient déterminer cette différence, j'ai étudié la solubilité du bitartrate à diverses températures et dans diverses conditions. Le tableau suivant fait connaître, en grammes, la quantité de bitartrate de potasse que dissolvent par litre l'eau pure et l'eau alcoolisée à 10,5 pour 100.

| Température. | Eau pure. | Eau alcoolisée. |
|--------------|-----------|-----------------|
| ° | gr. | gr. |
| 0 | 2,44 | 1,41 |
| 5 | 3,00 | 1,75 |
| 10 | 3,70 | 2,12 |
| 15 | 4,53 | 2,53 |
| 20 | 5,53 | 3,05 |
| 25 | 6,70 | 3,72 |
| 30 | 8,05 | 4,60 |
| 35 | 9,60 | 5,70 |
| 40 | 11,30 | 7,00 |

La solubilité dans l'eau contenant une plus grande proportion d'alcool est encore plus faible. J'ajouterai que la présence dans l'eau pure d'une quantité considérable de glucose ne change pas sensiblement la solubilité du tartre.

Il est à remarquer que la quantité de bitartrate enlevé par le vin ne peut correspondre qu'à la solubilité de ce sel à la température du soutirage, laquelle est toujours inférieure à celle de 35 degrés atteinte pendant la fermentation; le vin n'en contient en effet, à ce moment, que 3^r,5 environ.

Quand on met le plâtre en contact avec le vin, on le fait réagir sur un liquide simplement saturé de bitartrate de potasse; ce sel est alors transformé en tartrate neutre de chaux qui se précipite, et l'acide tartrique libre reste en dissolution, ainsi que toute la potasse à l'état de sulfate. Lorsque au contraire on ajoute le plâtre à la vendange, on le fait réagir sur une disso-

lution qui, à mesure que la réaction précédente s'effectue, peut puiser dans le marc de nouvelles quantités de tartre. Il est donc évident que les deux résultats ne sauraient être identiques. Pour me rendre compte des effets qui peuvent se produire dans des conditions si différentes, j'ai entrepris une série d'expériences directes. J'ai fait réagir un excès de sulfate de chaux sur des liquides alcoolisés saturés de bitartrate et en présence d'un excès de ce sel. Ainsi, de l'eau contenant 10 1/2 pour 100 d'alcool a été maintenue pendant trois jours à la température de 35 degrés, en présence d'un excès de sulfate de chaux et de bitartrate de potasse, puis abandonnée à 12 degrés jusqu'à ce qu'elle cessât de déposer des cristaux. Cette liqueur renfermait alors une quantité d'acide tartrique égale à 2^{gr},11 par litre. Lorsque au lieu d'opérer de cette manière je me suis borné à faire réagir le plâtre sur une solution simplement saturée de tartre à la température de 12 degrés, j'ai obtenu une liqueur qui ne contenait plus que 0^{gr},97 d'acide tartrique libre. La potasse étant toujours équivalente à l'acide tartrique mis en liberté, les quantités de sulfate de potasse que contiennent ces deux dissolutions se trouvent nécessairement dans le même rapport que les nombres donnés pour l'acide tartrique libre. On voit que les deux conditions dans lesquelles je me suis placé ne font que reproduire, l'une le plâtrage à la cuve, l'autre le plâtrage du vin fait et dépouillé. Aussi ces résultats sont-ils pleinement confirmés par les expériences suivantes. En analysant du vin dont la fermentation s'était accomplie en présence d'un excès de plâtre (1 kilogramme par hectolitre), j'ai trouvé 2^{gr},17 de potasse à l'état de sulfate et 3^{gr},50 d'acide tartrique libre. Le vin provenant des mêmes raisins fermentés sans addition de plâtre ne contenait que 0^{gr},585 de potasse à l'état de bitartrate, ce qui correspond à 1^{gr},86 seulement d'acide tartrique supposé libre. Si ce dernier vin était ultérieurement soumis à l'action du plâtre, on éliminerait la moitié de cet acide, et par conséquent le vin n'en contiendrait plus que 0^{gr},93 par litre.

Les nombres ci-dessus démontrent que l'addition d'une quantité suffisante de plâtre a pour effet de faire passer dans le vin la presque totalité de la potasse contenue dans le raisin à l'état de tartre, et d'augmenter ainsi la richesse de ce liquide en acide

tartrique. Il n'est donc pas étonnant que le vin plâtré puisse laisser déposer dans les tonneaux des quantités de tartre au moins égales à celles qu'abandonnent les vins ordinaires.

Il en résulte aussi que les marcs des vins plâtrés à haute dose doivent perdre une quantité très-considérable de potasse, conclusion qui explique ce fait, qui n'avait pas échappé à la sagacité de M. H. Marès, que ces marcs ont une bien moindre valeur comme engrais que ceux des vins peu ou point plâtrés.

Le tableau des solubilités donné plus haut ne suffit pas pour indiquer la quantité de tartre qui peut se trouver dans les vins; il faut en effet tenir compte de ce fait important que la majeure partie du bitartrate est retenue dans la pulpe du raisin, qui ne l'abandonne au liquide qu'après avoir été désagrégée ou détruite par la fermentation. L'analyse des vins blancs et des vins rosés, c'est-à-dire précisément de ceux qui n'ont point fermenté sur le marc, démontre qu'ils ne contiennent que la moitié environ du bitartrate que renferment les vins rouges restés au contact du marc pendant toute la durée de la fermentation, la comparaison portant sur des vins obtenus des mêmes raisins.

En résumé, on peut conclure que le plâtre, tel qu'il est employé dans la pratique, produit les effets suivants :

1° Il fait passer du marc dans le vin la moitié de l'acide tartrique qui sans son intervention resterait dans le marc à l'état de tartre.

2° Il augmente le degré acidimétrique du vin, en avive la couleur et en assure la stabilité.

3° Il introduit dans le vin, sous forme de sulfate, la majeure partie de la potasse qui se trouve dans le marc à l'état de bitartrate.

Dans le mémoire que je me propose de publier prochainement, on trouvera le détail de nos expériences et un grand nombre d'observations sur lesquelles sont fondées les conclusions que je viens de formuler.

Nouvelles observations sur l'acidité des vins plâtrés.

Par MM. BOSSY et BUIXET.

M. Chancel, dans le travail qu'il vient de publier sur le plâtrage des vins, rappelle qu'il est auteur, avec MM. Bérard et Cauvy, d'un rapport présenté sur cette question à la chambre de commerce de Montpellier; il ajoute que les conclusions de ce rapport viennent d'être reproduites, en ce qu'elles ont d'essentiel, dans le mémoire que nous avons lu à l'Académie des sciences sur l'action réciproque de la crème de tartre et du sulfate de chaux, *Journal de pharmacie*, 4^e série, t. I, p. 161.

On pourrait inférer de là que nous avons ignoré le rapport dont il s'agit, ou que, l'ayant connu, nous en aurions reproduit les conclusions sans le citer, comme il méritait de l'être.

Comme il ne doit rester aucune incertitude à cet égard, nous rappellerons les termes mêmes dans lesquels nous avons mentionné ce rapport :

« Parmi ces travaux (sur la composition des vins plâtrés), et
« en nous bornant au point de vue purement chimique, nous
« pouvons citer..... et un remarquable rapport présenté à la
« chambre de commerce de Montpellier par MM. Bérard, cor-
« respondant de l'Académie des sciences, Chancel et Cauvy. »

Quant aux conclusions, M. Chancel ne semble pas s'être rendu compte exactement de la divergence qui existe entre notre manière de voir et la sienne; c'est ce qui nous engage à revenir sur ce sujet, afin de préciser davantage des différences qui ont pu lui échapper, faute sans doute d'avoir été suffisamment accusées dans notre mémoire.

Les nouvelles expériences rapportées par M. Chancel montrent que l'action exercée par le sulfate de chaux sur une solution de crème de tartre est toujours la même *quant au fond*, et qu'elle ne diffère en réalité que par *la quantité de l'effet produit*.

Ainsi, lorsqu'on ajoute du plâtre au vin, soit à la cuve, au moment de la fermentation du moût, soit au vin lui-même lorsque la fermentation est terminée, l'action exercée consiste toujours, pour M. Chancel comme pour nous, dans la décomposition

réci-proque d'un équivalent de crème de tartre et d'un équivalent de sulfate de chaux, ce dernier sel se changeant en tartrate neutre qui se dépose, et un équivalent d'acide sulfurique se substituant à un équivalent d'acide tartrique dans la liqueur. Mais, dans le plâtrage du vin, l'action chimique se trouve nécessairement limitée à la quantité de crème de tartre que ce liquide renferme en dissolution ; tandis que, dans le plâtrage du moût, elle s'étend au bitartrate que contient le marc lui-même, et qui, remplaçant sans cesse celui que la réaction fait disparaître, subit à son tour et succesivement l'action décomposante du sulfate de chaux. La différence entre le plâtrage de la vendange et celui du vin fermenté porte donc exclusivement sur la quantité de l'effet obtenu, sans altérer en aucune façon ni le fond de la réaction qui se produit, ni la nature des nouveaux corps auxquels elle donne lieu.

Cela étant, il ne peut y avoir de divergence entre M. Chancel et nous que sur la manière d'envisager la constitution du liquide après le plâtrage. En dehors du tartrate neutre de chaux que la réaction produit d'une manière incontestable, il n'y a et ne peut y avoir, dans la dissolution, qu'un équivalent de potasse, un équivalent d'acide sulfurique et un équivalent d'acide tartrique. Comment ces trois éléments s'y trouvent ils combinés ? Telle est la question qu'il s'agit d'élucider.

L'affinité bien connue de l'acide tartrique pour la potasse, affinité qui va jusqu'à enlever partiellement cet alcali à l'acide sulfurique lui-même, nous a portés à admettre que l'équivalent de potasse se trouvait partagé entre les deux acides de manière à former du bitartrate et du bisulfate de potasse. Nous avons appuyé cette supposition sur l'expérience elle-même, en montrant que l'alcool absolu, ajouté à la liqueur préalablement concentrée, en sépare de l'*acide sulfurique libre*.

M. Chancel admet, au contraire, que les trois éléments sont groupés de manière à former du sulfate neutre de potasse et de l'acide tartrique libre ; en sorte que, pour lui, un vin plâtré ne diffère du vin naturel que par la présence dans le premier d'une certaine quantité de sulfate neutre de potasse qui aurait remplacé une quantité équivalente de tartrate de potasse : conclusion tout à fait différente de la nôtre, surtout au point de vue

hygiénique de la question; car il ne peut être indifférent pour le consommateur que le vin renferme du *sulfate neutre* ou du *bisulfate de potasse*.

Il ne s'agit point ici, comme on pourrait le supposer à première vue, d'une simple interprétation des faits observés. Sans doute il est permis, pour se représenter les changements moléculaires qui se produisent dans les corps en présence, d'admettre fictivement que les choses se passent comme s'il se formait, en effet, du sulfate neutre de potasse et de l'acide tartrique libre. Mais on ne peut pas admettre que ce soit là l'expression dernière et définitive du changement qui s'opère, comme paraît le supposer M. Chancel, lorsqu'il dit, d'une part, que l'acidité de la liqueur est due à de l'*acide tartrique libre*, et, d'une autre part, que le plâtrage introduit dans le vin, sous forme de *sulfate neutre*, la majeure partie de la potasse qui se trouve dans le marc à l'état de bitartrate.

M. Chancel, faisant réagir le plâtre sur une solution saturée de tartre à la température de 12°, a obtenu une liqueur qui contenait, outre le sulfate neutre de potasse, 0^{gr},97 d'acide tartrique *libre*. Cette expérience est précisément celle que nous avons faite nous-mêmes; mais nous n'avons pas conclu que l'acide qui existait dans la dissolution fût de l'acide tartrique libre. Nous avons vu, en effet, qu'en versant dans cette dissolution supposée contenir du sulfate neutre de potasse et de l'acide tartrique libre, un grand excès d'alcool, il se déposait de la crème de tartre, ce qui implique nécessairement la formation d'une quantité correspondante de bisulfate de potasse.

Sans doute on pourrait dire, à la rigueur, que la crème de tartre ne préexistait pas dans la liqueur, et qu'elle s'est produite par l'addition de l'alcool. Mais sans nous arrêter à discuter la valeur de cette objection, il y a toujours à tenir compte des affinités relatives des deux acides pour la potasse et des considérations de statique chimique qui ne permettent pas de supposer que la potasse, en présence de deux acides énergiques, se combine exclusivement avec l'un d'eux.

Dans la théorie que nous avons adoptée, le liquide, après le plâtrage, renferme équivalents égaux de bitartrate et de bisulfate de potasse. On pourrait se demander pourquoi

le sulfate de chaux, ajouté en excès, reste sans effet sur un semblable mélange, et comment son action décomposante se trouve arrêtée alors que la liqueur renferme encore du bitartrate indécomposé. Cette particularité se rattache, ainsi que nous l'avons reconnu, à la présence même du bisulfate de potasse, dont l'influence sur la réaction dont il s'agit ne saurait être contestée.

En effet si l'on ajoute 0",915 de sulfate de chaux (un équivalent) à 2 grammes de crème de tartre (un équivalent) préalablement dissous dans 500 grammes d'eau alcoolisée à 10 pour 100, on reconnaît après un contact suffisamment prolongé, que les deux sels se sont complètement décomposés; le dépôt recueilli, lavé et séché, se présente comme formé de tartrate neutre de chaux, sans mélange de sulfate.

Recommence-t-on la même expérience en mêlant à la crème de tartre un équivalent ou 1",45 de bisulfate de potasse, on reconnaît que, dans ce nouveau cas, aucune action chimique ne s'est exercée. Le dépôt, recueilli sur un filtre, représente la portion de sulfate de chaux qui n'a pu se dissoudre; mais on n'y trouve aucune trace de tartrate de chaux mélangé.

L'expérience est donc ici en parfait accord avec la théorie que nous avons adoptée sur l'état de combinaison des deux acides.

Si nous insistons sur ce point, c'est que la question chimique du plâtrage est là tout entière. L'acide sulfurique introduit par le sulfate de chaux dans la dissolution existe-t-il à l'état de *sulfate neutre* ou de *sulfate acide*; en d'autres termes, l'acide sulfurique est-il pour quelque chose dans l'acidité que possèdent les vins plâtrés? C'est là le point capital sur lequel il est important de s'exprimer nettement.

Nous n'avons sur le plâtrage des vins aucune idée préconçue, et ce procédé ne serait point encore condamné dans notre esprit par cela seul que le vin qui y est soumis, contient du bisulfate de potasse. Les questions de cette nature doivent être jugées bien plus par l'expérience que par l'action présumée que nous sommes disposés à accorder à certains agents réputés comme très-énergiques. La présence du bisulfate de potasse en dissolution prouve seulement que ce sel acide peut être faci-

lement supporté dans les conditions où nous le présentent les vins soumis au plâtrage. Nous sommes donc tout disposés en faveur d'un procédé qui présente des avantages incontestables pour la conservation et le transport des vins auxquels il s'applique, et qui donne ainsi une valeur considérable et une place importante dans la consommation à des produits qui n'auraient trouvé qu'un débouché très-limité pour la table, ou qui seraient destinés uniquement à la chaudière. Aussi considérons-nous comme avantageux tout ce qui pourra concourir à établir que les vins plâtrés sont inoffensifs pour la santé.

Sous ce rapport, il y aurait à se méfier de ces plâtrages à outrance, faits à la cuve, qui ont pour conséquence, en décomposant la crème de tartre du marc, d'introduire dans le vin trois ou quatre fois plus de potasse et d'acide que n'en contiendrait le vin naturel; car s'il est possible que le bisulfate de potasse soit supporté sans inconvénient à la dose d'un demi-gramme ou d'un gramme, il n'en serait pas nécessairement de même pour une quantité de ce sel trois ou quatre fois plus considérable. C'est là que pourrait être l'écueil du procédé.

SOCIÉTÉS SAVANTES.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Nouvelle méthode d'analyse quantitative applicable aux différents alliages.

Par M. B. RENAULT.

Si je réunis deux couples voltaïques par leur pôles de noms contraires, le courant qui en résulte a la même énergie quelle que soit la portion du circuit considérée. De plus, la quantité

d'électricité fournie par un métal qui se dissout dépend de la quantité de l'élément électro-négatif électrolysé qui dans la pile se combine avec le métal.

Comme 1 équivalent de métalloïde peut se combiner avec 1 ou 2 équivalents du métal et fournir la même quantité d'électricité, il faut, pour déduire de la quantité du métal dissous la quantité d'électricité produite, ou inversement de la quantité d'électricité fournie le poids du métal attaqué, connaître la formule chimique du composé formé lors de *l'électrolyse* du liquide en contact avec le métal. Les procédés ordinaires de la Chimie conduisent facilement à ce résultat. Ceci posé, je prends un cylindre plein en zinc, amalgamé avec soin et débarrassé de tout excès de mercure ; je le plonge plus ou moins, au moyen d'une pince mobile de platine, dans de l'eau salée renfermée dans la tête de pipe d'un petit élément de Grove, et extérieurement à la tête de pipe se trouve de l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau dans lequel plonge un cylindre de platine qui servira de pôle positif.

Je suppose maintenant que je veuille faire l'analyse d'un alliage d'argent et de cuivre, d'une pièce de monnaie, par exemple : dans la tête de pipe d'un deuxième couple, je verse de l'acide azotique à 40 degrés, étendu de cinq fois son volume d'eau : c'est ce liquide qui attaquera l'alliage d'argent ; extérieurement à la tête de pipe je mets de l'acide azotique pur, dans lequel plonge une lame de platine ; l'alliage sera le pôle négatif de ce couple que je réunis au premier par les pôles de noms contraires.

J'ai vérifié que l'état d'alliage de deux métaux ne modifiait pas la quantité d'électricité fournie dans leur dissolution chimique.

La quantité d'électricité fournie par l'alliage est égale à celle fournie par le zinc dissous dans le même temps, et comme les sels formés, dans le premier couple, sont de l'azotate d'argent et de bioxyde de cuivre, sels qui donnent 1 équivalent d'électricité pour 1 équivalent de métal dissous, on obtiendra facilement l'égalité suivante :

$$y = \frac{p' \cdot 0,030534 - p \cdot 0,00925}{0,02221},$$

dans laquelle p' = le poids du zinc, p = le poids de l'alliage 0,030534, 0,00925 et 0,03146 sont les quantités d'électricité fournies par la dissolution de 8",001 de zinc, d'argent et de cuivre; y = le poids du cuivre de l'alliage. Si on applique cette formule aux résultats suivants :

I.

| Poids du zinc dissous. | Poids de l'alliage. |
|------------------------|---------------------|
| gr. | gr. |
| 0,945 | 2,233 |
| 0,286 | 0,674 |
| 0,423 | 0,998 |

on trouve pour leur titre 834, 833, 833, 6.

II.

| Poids du zinc. | Poids de l'alliage. |
|----------------|---------------------|
| gr. | gr. |
| 0,339 | 0,900 |
| 0,278 | 0,741 |
| 0,222 | 0,590 |

Les titres déduits sont 898, 900, 899.

Ces résultats, quoique moins précis que ceux qui sont obtenus journellement par d'autres procédés, permettent d'attribuer cependant quelque valeur à cette nouvelle méthode, car chaque analyse se réduit à deux pesées pour chaque métal; elle se fait sans avoir besoin de recourir aux nombreuses et délicates manipulations chimiques ordinaires, et dans l'espace de quelques minutes. De plus, les liqueurs recueillies renfermant les métaux dissous, se prêtent facilement aux recherches habituelles, et permettent de diriger les opérations en se basant sur cette première approximation.

J'insisterai aussi sur la facilité avec laquelle les alliages d'or, d'argent, de cuivre, etc., entrent en combinaison dans les liquides qui ne les attaquent pas ordinairement, quand ils forment les pôles négatifs de couples. L'acide chlorhydrique et les chlorures peuvent être pris comme dissolvants de l'or, mais tous ne réussissent pas au même degré.

Je citerai encore, parmi les nombreuses analyses d'alliages

que j'ai faites par ce procédé, celle d'un laiton ayant servi à la fabrication d'un mètre :

Laiton dissous.

gr.

0,403

Zinc dissous.

gr.

0,280

La formule qui sert dans ce cas est

$$x = \frac{(p-p')0,030534}{0,014804}.$$

p = le poids de l'alliage dissous ;

p' = celui du zinc ;

0,030534 = la quantité d'électricité fournie par 0",001 de zinc ;

0,01573 = la quantité d'électricité fournie par 0",001 de cuivre.

On obtient pour le poids du cuivre, en centièmes, 63,5, et 36,5 de zinc. Le liquide que j'ai employé dans la tête de pipe pour attaquer le laiton était du sulfate d'ammoniaque ; extérieurement se trouvait de l'acide azotique. Dans ce cas il se forme un protosel de cuivre, par conséquent le cuivre ne fournit que $\frac{1}{2}$ équivalent d'électricité pour 1 équivalent de métal dissous.

Il en est de même dans le cas suivant :

Bronze d'aluminium.

gr.

0,724

Zinc dissous.

gr.

0,596

Le liquide qui attaquait le bronze et qui se trouvait dans la tête de pipe était de l'acide chlorhydrique à 20 degrés étendu de quatre fois son volume d'eau, et dans lequel j'avais dissous de l'azotate de potasse. Le protochlorure Cu^2Cl formé se détache par flocons, grâce à la présence de l'azotate de potasse, de sorte que la surface du métal essuyée est parfaitement nette. Je trouve par ce procédé 899,2 de cuivre sur 1000 parties.

Dans quelque temps je ferai connaître divers résultats curieux relatifs aux alliages de cuivre et étain, étain et antimoine.

Sur la formule du chlorure de cyanogène liquide.

Par M. G. SALET.

M. Wurtz a découvert et décrit, il y a dix-huit ans, un chlorure de cyanogène stable et bien défini, bouillant à $+15^{\circ},5$, solidifiable à -5 — -6 degrés, auquel dans une première communication il attribue la formule Cy^2Cl^2 . C'est cette formule qu'on trouve aujourd'hui dans tous les ouvrages, bien que M. Wurtz lui ait substitué plus tard l'expression plus simple CyCl (1), d'après une densité de vapeur qui n'a jamais été publiée.

Il m'a engagé à déterminer de nouveau cette densité avec une substance d'une pureté aussi grande que possible, de façon à lever les derniers doutes qui pouvaient exister sur sa formule. Le chlorure de cyanogène liquide, débarrassé par un long contact avec un excès d'oxyde de mercure de toute trace d'acide cyanhydrique, a été distillé sur cet oxyde et séché plusieurs fois au chlorure de calcium; il bouillait à $+15^{\circ},5$. Sa densité a été déterminée par la méthode de Gay-Lussac à $+55$ degrés, et de 10 en 10 jusqu'à $+95$ degrés. Elle ne présente aucune irrégularité et se confond presque exactement avec la densité théorique qui correspond à la formule CyCl . Elle a été trouvée égale à 2,13 (2) (théorie, 2,1295). Le chlorure de cyanogène gazeux de Sérullas, pour lequel on admet aussi la formule CyCl , constituait avec ce corps un curieux exemple d'isomérisie.

Dissolution de quelques oxydes métalliques dans les alcalis caustiques en fusion.

Par M. Stan. MEUNIER.

Si, dans la potasse maintenue à l'état de fusion, on projette par petites portions du bioxyde du mercure, celui-ci se dissout avec la plus grande facilité. La dissolution n'est accompagnée

(1) *Journal de pharm.*, t. XX, II, 1851.

(2) $V = 74$ centimètres cubes. $P = 134$ milligrammes. $T = 60$ degrés. $H_0 = 757$ millimètres. $h_0 = 149^{\text{mm}},4$.

d'aucun dégagement gazeux, et elle donne un liquide incolore si les matières employées sont parfaitement pures, plus ou moins verdâtre dans le cas contraire. La quantité d'oxyde mercurique qui peut se dissoudre dans un poids donné de potasse est très-considérable, mais ne peut être déterminée avec exactitude. A mesure, en effet, que la dissolution d'oxyde se concentre, sa température s'élève et l'oxygène se dégage abondamment; dès lors le bioxyde que l'on ajoute ne fait que remplacer celui qui se détruit à chaque instant. En même temps que la concentration augmente, la masse acquiert une nuance jaune et prend la consistance d'une huile de moins en moins fluide.

Par le refroidissement la dissolution se colore tout à coup et finit par prendre une teinte qui dépend des conditions dans lesquelles elle s'est produite. Le lavage à l'eau froide donne une poudre dont la couleur répond à celle de la masse d'où cette poudre provient et dont la composition varie en même temps que la couleur.

On peut obtenir un produit toujours le même par le procédé suivant : on chauffe de la potasse dans une capsule d'argent, et, avant qu'elle soit totalement fondue, on y jette l'oxyde mercurique en quantité beaucoup trop faible pour saturer l'alcali. On voit alors l'oxyde se dissoudre peu à peu à une température inférieure à 400 degrés. Bientôt, toute la potasse étant fondue, les dernières parcelles d'oxyde disparaissent; il faut alors cesser immédiatement de chauffer et veiller à ce que le refroidissement se fasse très-lentement. Dans ces circonstances la masse se colore en brun violacé. Quand elle est bien refroidie, on la traite par une quantité d'eau juste suffisante pour dissoudre la potasse en excès, et on obtient ainsi une poudre violette mêlée à une poudre d'un gris verdâtre beaucoup plus légère que la précédente et qu'il est par conséquent très-facile d'en séparer par une simple décantation. Les deux poudres sont alors séchées sur de la porcelaine dégourdie; elles constituent des combinaisons d'oxyde mercurique et de potasse dont je n'ai pas encore déterminé la composition d'une manière exacte. Examiné au microscope, le composé violet apparaît comme formé en grande partie par des cristaux transparents d'un rouge fauve. La combinaison verdâtre est amorphe.

Le corps violet est décomposé par des lavages prolongés. Mais cette décomposition n'est jamais complète. Après une ébullition de quatre heures en présence de l'eau distillée, ce corps contenait encore une quantité très-sensible de potasse.

En raison de son instabilité, le composé dont il s'agit ne peut être séparé de la potasse qu'au moyen de certaines précautions. Il est bon, par exemple, de faire les lavages, non avec de l'eau, mais avec de l'alcool anhydre. Toutefois il est encore préférable d'abandonner la masse potassique à la déliquescence et d'arrêter l'opération le plus tôt possible; le seul inconvénient de ce procédé, c'est qu'il rend assez difficile de séparer complètement le composé verdâtre signalé plus haut.

Si, au lieu de refroidir très-lentement la dissolution de bioxyde de mercure dans la potasse, on la projette goutte à goutte dans de l'eau froide, on observe la production d'un précipité jaunâtre qu'on pourrait au premier abord confondre avec l'oxyde jaune de mercure, mais qui, malgré les lavages, contient toujours de la potasse. Il se rapproche beaucoup, par ses propriétés, du composé verdâtre. On le reproduit encore en maintenant longtemps les dissolutions à l'état de fusion.

Toutes les réactions qui viennent d'être énumérées se produisent également avec l'oxyde jaune et avec l'oxyde rouge.

La soude caustique en fusion jouit, à l'égard du bioxyde de mercure, des mêmes propriétés dissolvantes que la potasse. En opérant avec les précautions indiquées plus haut, on obtient un composé qui se présente sous la forme d'une poudre cristalline d'un brun orangé.

Le protoxyde de bismuth se dissout très-facilement dans la potasse et dans la soude fondues. Il donne ainsi deux composés très-riches en alcalis et que j'étudie en ce moment. Ces composés se présentent sous forme de poudres un peu cristallines d'un blanc grisâtre. On doit, pour les préparer, user de grandes précautions, car, à une température élevée, en présence des alcalis fondus, l'oxyde de bismuth se suroxyde avec une extrême facilité. Je pense même que l'on peut préparer ainsi, très commodément, les bismuthates de potasse et de soude; je me propose de revenir sur ce point.

L'oxyde de cadmium se dissout aussi dans la potasse et dans

la soude en fusion et donne des combinaisons grises et amorphes correspondant peut-être aux zincates alcalins.

Les expériences dont je viens d'indiquer les résultats ont été exécutées dans le laboratoire de M. Fremy, à l'École Polytechnique.

Machine pneumatique construite sur un nouveau principe.

Par M. DELEUIL.

Ma machine est surtout industrielle, puisqu'elle n'a pour but que d'atteindre un vide qui puisse arriver, dans tous les cas, à 18 millimètres de mercure, dans un temps relativement court, par rapport aux capacités sur lesquelles on opère, et à 8 millimètres de vide dans les capacités ordinaires de laboratoire. Le principe qui m'a guidé a beaucoup de rapport avec celui qui a guidé M. Isoar, il y a dix ou douze ans, dans sa machine à vapeur surchauffée, qui consistait à employer de la vapeur à de fortes pressions, agissant sur des pistons à petite section allant à grande vitesse et ne frottant pas sur les parois du cylindre. J'ai donc pensé que si, pour faire le vide, je faisais mouvoir un piston métallique dans un cylindre, parfaitement rodé, ne laissant entre lui et le piston qu'une épaisseur d'une feuille de papier à lettre, le fluide ne pourrait passer d'un côté à l'autre du cylindre à la condition que le piston ait une longueur égale au moins à deux fois son diamètre et qu'il soit garni de rainures distancées de 8 à 10 millimètres. L'expérience prouve en effet qu'un piston tel permet d'arriver, sans même lui donner de vitesse, à un vide variant de 8 à 18 millimètres selon les capacités. Le fluide sert donc lui-même de garniture au piston. Je détruis du même coup la résistance due au frottement des pistons dans les corps de pompe, l'engorgement des soupapes par la suppression des huiles que l'on emploie pour lubrifier les corps de pompes, ainsi que l'usure du cylindre.

Cette machine est à double effet, et peut facilement servir de pompe de compression jusque dans la limite de 2 atmosphères, comme elle peut puiser un gaz dans un réservoir pour le comprimer dans un autre, sans qu'il y ait perte sensible de ce gaz. C'est donc, je crois, un appareil essentiellement pratique.

EXTRAIT DES ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

De la réaction de la diastase sur la substance amylacée dans différentes conditions ; par M. PAYEN membre de l'Institut.

Dans un mémoire publié dans les *Annales de chimie* en 1860 tome LX, M. Musculus a énoncé les trois conclusions suivantes :

1° La diastase n'a pas d'action sur la dextrine ;

2° La diastase en réagissant sur l'amidon produit toujours la glucose et la dextrine dans le même rapport : 1 de glucose et 2 de dextrine ;

3° Dans la fabrication de l'eau-de-vie de grains, où l'on produit le sucre avec de l'orge germée, il y a une perte inévitable des deux tiers.

Ces conclusions étant en opposition avec les résultats obtenus par plusieurs expérimentateurs et notamment avec ceux que M. Payen a observés dans le cours de ses propres recherches, ce savant chimiste a repris ses expériences et, s'efforçant d'en préciser les conditions, il en a déduit contrairement à l'opinion de M. Musculus :

1° Que la diastase agit sur la dextrine et peut transformer partiellement cette substance en glucose ;

2° Que la diastase en réagissant sur l'amidon produit des quantités de dextrine et de glucose qui peuvent varier suivant les conditions dans lesquelles on opère, entre les limites de 17 à 30 de glucose pour 100 du produit total et même au delà ;

3° Que dans la fabrication de l'eau-de-vie de grains, la totalité de l'amidon peut, à quelques centièmes près, être transformée successivement en glucose et en alcool.

M. Payen a constaté l'action de la diastase sur la dextrine en opérant sur des dextrines provenant de deux préparations différentes, la première était à l'état pulvérulent et telle qu'on l'obtient dans les fabriques sous le nom de *gommeline*, par la réaction à $+ 120$ degrés de 0,005 d'acide chlorhydrique.

Une solution de cette substance saturée par le carbonate d'ammoniaque et additionnée de diastase de manière à former 250 centimètres cubes d'un mélange contenant 20 grammes de gommeline, a été maintenue à la température de $+70$ degrés pendant six heures et demie ; à la fin de l'expérience le produit de la saccharification de la dextrine par la diastase était égal à 20 pour 100.

La seconde préparation de dextrine soumise à l'expérience avait été obtenue en éliminant au moyen de la fermentation alcoolique, toute la glucose contenue dans le produit de la saccharification de la fécule par la diastase.

En opérant sur cette dextrine concentrée à sec, puis redissoute dans l'eau et mise en contact avec la diastase à la température de $+75^{\circ}$, M. Payen a obtenu 26,8 de glucose pour 100 de dextrine ; de ce fait il ressort :

1° Que la dextrine est partiellement saccharifiée par la diastase et ensuite que la saccharification parvenue à un certain point est arrêtée par la présence de la glucose et reprend son activité dès que celle-ci est éliminée ;

2° Que dans l'acte de la fermentation alcoolique lorsque la diastase étant en présence de mélanges en proportions diverses d'amidon, de dextrine et de glucose, se trouve paralysée par cette dernière substance, elle reprend son énergie à mesure que la glucose est transformée en alcool par le progrès de la fermentation, de telle sorte que la saccharification et la fermentation alcoolique peuvent se produire simultanément ; cette transformation de la dextrine en glucose ne peut pas d'ailleurs être attribuée à la fermentation alcoolique, car M. Payen a démontré, par deux expériences, que la fermentation alcoolique est incapable de la produire, dès que l'activité de la diastase a été paralysée par l'ébullition ; on peut facilement comprendre d'après ces observations, comment les distillateurs de grains, loin de perdre inévitablement les deux tiers de la substance transformable en sucre et en alcool, atteignent à quelques centièmes près, dans des opérations bien faites, le maximum de la production théorique.

Pour compléter les preuves à l'encontre des conclusions de M. Musculus, il restait à M. Payen à démontrer que la sub-

stance amylacée, loin de produire inévitablement la glucose et la dextrine dans le rapport de 1 à 2, sous l'influence de la diastase, les produit dans des rapports très-variables, suivant les conditions dans lesquelles on opère.

Dans ce but, il a entrepris plusieurs séries d'expériences.

La première a été exécutée en chauffant au bain-marie à $+ 70$ degrés un mélange de 100 grammes de fécule avec 15 grammes de malt en poudre et 1000 grammes d'eau.

Le résultat a été :

| | An bout de | | |
|-----------------|------------|------------|------------|
| | 20 minutes | 28 minutes | 79 minutes |
| Glucose. . . . | 17,9 | 20,97 | 25,83 |
| Dextrine. . . . | 82,1 | 79,03 | 74,17 |

En modifiant les conditions des expériences de manière à rendre plus rapide la réaction de la diastase sur l'amidon préalablement hydraté et partiellement dissous, la transformation de la substance amylacée a donné des proportions plus fortes de glucose, plus faibles de dextrine, et très différentes de celles qu'aurait formées le dédoublement de la substance amylacée avec hydratation fixe, limitée à 33 centièmes.

Ainsi après avoir obtenu successivement, suivant les circonstances de ses essais 41,06, — 42,63, — 44,88, — 47,86 de glucose sur 100, M. Payen a réussi dans ses dernières expériences à obtenir et même à dépasser le chiffre de 50 sur 100.

En effet, en opérant à la température de $+ 40^{\circ}$, maintenue pendant 2 heures 45 minutes, il a obtenu sur 100 de résidu, 49,33 de glucose et 50,67 de dextrine. D'autre part, dans deux autres expériences faites l'une à la température constante de 50 degrés, l'autre en maintenant la température à $+ 40$ degrés, et fractionnant chacune de ces expériences en deux parties, il a constaté que la saccharification continue toujours quelque temps après la liquéfaction complète, et que le maximum de glucose peut dépasser les 50 centièmes du produit total.

La première expérience à $+ 50^{\circ}$ a donné

| | Après 4 heures. | 2 heures plus tard. |
|-----------------|-----------------|---------------------|
| Dextrine. . . . | 53,4 | 50,099 |
| Glucose. . . . | 46,6 | 49,901 |

La seconde expérience à $+ 40^{\circ}$ a donné

| | Après 2 heures 1/2. | Après 4 heures 1/2. |
|-----------------|---------------------|---------------------|
| Dextrine. . . . | 32,876 | 48,95 |
| Glucose. . . . | 47,124 | 51,05 |

En résumé M. Payen conclut de ses recherches,

1° Que la diastase exerce une action saccharifiante sur la dextrine.

2° Que cette action est contrariée par la présence de la glucose, mais qu'elle se manifeste de nouveau lorsque la glucose est éliminée.

3° Qu'en transformant par la fermentation la glucose en alcool, celui-ci ne mettant pas obstacle à la saccharification de la dextrine, la diastase continue son action; qu'ainsi, dans la fabrication de l'eau-de-vie de grains, on peut transformer successivement, à quelques centièmes près, la totalité de la substance amylacée en glucose, en alcool, et en produits accessoires.

4° Qu'en faisant réagir dans des conditions favorables la diastase sur l'amidon, on peut non-seulement obtenir plus de 33 centièmes de glucose, mais atteindre même le chiffre de 0,5271, sans toutefois pouvoir le dépasser, et à plus forte raison l'élever à 0,8791, comme deux observateurs ont prétendu l'avoir fait, en maintenant pendant quatre heures à $+ 40^{\circ}$ la réaction de la diastase sur l'empois contenant 0,025 de fécule.

F. B.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur un moyen de pulvérisation en usage au Mexique;
par M. DREYER.

M. Dreyer, pharmacien militaire attaché au corps expéditionnaire du Mexique, se trouvant dans la nécessité de faire pulvériser des quantités assez considérables de différentes substances médicamenteuses, sans avoir un grand mortier à sa disposition, a fait usage avec succès d'un procédé employé par les femmes du peuple au Mexique pour écraser le maïs destiné à faire les galettes dites *tortillas*, qui sont la base de l'alimenta-

tion de presque toute la population de ce pays. Ce moyen n'est, à vrai dire, qu'un mode particulier de porphyrisation ; mais l'appareil employé diffère sensiblement du porphyre ordinaire des pharmacies. Le degré de ténuité des produits est laissé à la convenance de l'opérateur avec le *métate*, nom de l'instrument mexicain, tandis qu'avec le porphyre on ne produit habituellement que des poudres très-ténues. Les rendements en poudre, obtenus pour certaines substances, sont plus considérables avec le *métate* qu'avec le système de pulvérisation au mortier, et avec une dépense bien moindre de force musculaire.

Le *métate* consiste en une pierre dure à surface non polie, provenant de roche d'origine primitive ou volcanique, taillée de manière à présenter une surface supérieure plane rectangulaire longue à peu près de 0^m,50 et large de 30 à 35 centimètres. Le côté inférieur présente quatre pieds taillés dans la pierre même, deux en avant, d'un décimètre de hauteur, et deux en arrière hauts de 15 centimètres.

Cette inégalité des pieds donne au *métate* une pente qu'il est facile, du reste, d'augmenter ou de diminuer à volonté.

La différence la plus importante entre lui et le porphyre consiste dans la molette qui est formée avec un morceau de pierre de la même nature que le *métate* ; elle est longue de 45 à 50 centimètres, et taillée de manière que sa coupe transversale soit un carré de 8 à 10 centimètres de côté à angles arrondis.

Les deux extrémités sont uniformes et entièrement arrondies, afin de faciliter le glissement dans les mains. Un peu d'habitude est nécessaire pour tirer tout le parti possible de cet appareil.

Voici les chiffres comparatifs de quelques résultats obtenus dans les hôpitaux de Cholula et de Puebla, en employant pendant des temps égaux et dans des conditions identiques la même personne, soit avec le *métate*, soit avec le mortier, les produits ayant le même degré de finesse :

| | Métate. | Mortier. |
|---|---------|----------|
| Semences de lin. | 100 | 65 |
| — de moutarde. | 100 | 50 |
| Écorces de quinquina jaune et gris (poudre n° 2). . . | 100 | 75 |
| Feuilles sèches de digitale. | 100 | 70 |
| Amandes douces (pour émulsion). | 100 | 45 |
| Gomme du Sénégal. | 100 | 90 |
| Alun. | 100 | 80 |

Le métate est en outre très-employé par les confiseurs du pays; les fabricants de chocolat s'en servent aussi pour broyer le cacao. On en fait encore usage dans une foule d'autres industries. (*Recueil de méd., et de chir. mil.*)

Sur la résine de scammonée; par M. AUDOUARD.

Dans le but d'obvier aux inconvénients que présentent les variations de composition de la scammonée, et peut-être aussi dans l'espoir de fonder une exploitation lucrative, un habile industriel a eu l'idée d'extraire sur place la résine contenue dans les racines de cette plante pour la livrer au commerce à la place de son suc desséché. Il arrache les racines à leur maturité, les dessèche, les coupe en morceaux, et leur enlève, avec de l'eau pure d'abord, puis avec de l'eau acidulée ensuite, tout ce qu'elles ont de soluble dans ce menstrue. Il la traite alors par l'alcool pour dissoudre la résine, retire la plus grande partie de ce liquide par la distillation, et fait sécher le produit obtenu. Ce procédé fournit une quantité de résine bien plus considérable que n'en donnent les incisions; aussi peut-elle être cédée au prix de 120 fr. le kilogramme, tandis que celle que l'on voudrait préparer en Europe reviendrait à près de 200 fr.

Cette résine nous vient en masses irrégulières, recouvertes d'une poussière blanchâtre qui les rend ternes. Elle est blonde quand on la voit en lames minces, et brune lorsqu'elle est en fragments plus épais. Son odeur est très-parfumée, et nulle âcreté ne se fait sentir après qu'elle a été gardée longtemps dans la bouche. M. le professeur Gosselin l'a essayée sur plusieurs malades, et a reconnu qu'elle purgeait parfaitement. Malgré cela, M. Audouard ne pense pas qu'elle arrive à détrôner la scammonée, parce que celle-ci est d'un usage plus commode. Tout le monde sait en effet avec quelle facilité elle s'émulsionne dans le lait, offrant ainsi un purgatif qui n'a rien de bien désagréable, tandis que la résine doit être dissoute dans l'alcool, divisée dans une potion ou mise en pilules. Enfin il faut dire aussi à l'avantage de la scammonée que, lorsqu'elle est de bonne qualité, elle

renferme environ 75 pour 100 de résine, et qu'on n'a donc pas besoin d'en prescrire beaucoup plus qu'on ne prescrirait de cette dernière pour obtenir le même effet.

La résine de scammonée est très-soluble dans l'éther et dans l'alcool; elle se dissout également dans les alcalis minéraux, et elle est précipitée de ces dissolutions lorsqu'on les sature par un acide. L'ammoniaque la dissout lentement en prenant une teinte verdâtre. L'acide sulfurique la dédouble promptement à chaud en se colorant en rouge cramoisi; à froid, la dissolution est beaucoup plus lente. L'acide azotique la décompose très-facilement à l'ébullition, et l'acide chlorhydrique ne la dissout pas même à chaud. (*Rép. de pharm.*)

T. G.

*Des densités de vapeurs dites anormales et de la constitution
du sel ammoniac.*

La densité de la vapeur qui se forme lorsqu'un composé chimique est chauffé, est-elle la moyenne de la densité de vapeur de ses produits de décomposition? Ces densités sont-elles réelles? Sont-elles anormales? Les corps gazeux contiennent-ils à volumes égaux un égal nombre de molécules? Leurs densités sont-elles proportionnelles aux poids de leurs molécules? MM. Deville, Wanklin et Robinson, Pébal, Than, Liében, et Wurtz ont publié dans ces derniers temps sur ces questions, des travaux très-intéressants que nous croyons devoir résumer dans ce journal.

M. Pébal a chauffé du chlorhydrate d'ammoniaque dans un appareil très-ingénieusement combiné, et traversé dans toutes ses parties par un courant d'hydrogène. Une cloison perméable formée par un tampon d'amiante qui n'exerce aucune action sur le sel ammoniac, séparait en deux parties l'appareil tout entier, et permettait de constater dans l'une de ces parties la présence de l'acide chlorhydrique, et dans l'autre la présence de l'ammoniaque. Le sel ammoniac a donc été décomposé par diffusion à une température que M. H. Sainte-Claire Deville évalue à 400 ou 500°.

Les expériences de MM. Wanklin et Robinson, faites avec un autre système d'appareils, prouvent également que l'acide sulfurique se décompose lorsqu'on le volatilise. Un mélange de 95 parties d'acide sulfurique monohydraté et de 5 parties d'eau, se décompose par diffusion à la température de 520° en 60 parties d'acide sulfurique monohydraté, et en 40 parties d'acide sulfurique anhydre. D'autres expériences ont eu pour objet la diffusion du perchlorure de phosphore, qui donne à une température élevée du chlore et du protochlorure de phosphore.

MM. Wanklin et Robinson ont conclu de leurs expériences que l'acide sulfurique hydraté, le pentachlorure de phosphore, comme les sels ammoniacaux, se décomposent lorsqu'on les volatilise, et possèdent ainsi une densité de vapeur apparente qui n'est autre chose que la densité de vapeur moyenne de leurs produits de décomposition.

Sans attaquer ces expériences dans leur principe, M. H. Sainte-Claire Deville croit que les conséquences qu'on en tire sont inexactes. Il les interprète à l'aide du langage que M. Graham a introduit dans la science; quand on soumet, dit-il, à la diffusion du bisulfate de potasse ou de l'alun, ces corps ne peuvent se répandre dans une quantité indéfinie de liquide sans être décomposés, à cause du pouvoir diffusif différent de l'acide sulfurique et du sulfate de potasse, du sulfate d'alumine et du sulfate de potasse. Les divers compartiments de l'appareil à diffusion de M. Graham, contiennent en effet des sels de composition variable. Le même raisonnement, ajoute-t-il, est applicable à la diffusion dans les gaz de vapeurs dont les éléments possèdent un pouvoir *diffusif* ou de *transpiration* différent. On ne peut plus considérer aujourd'hui ces décompositions comme spontanées, et rien ne prouve que le sel ammoniac, l'acide sulfurique, et le perchlorure de phosphore soient décomposables dans leur propre vapeur aux températures employées par MM. Wanklin et Robinson.

M. Deville a fait connaître à l'appui de son opinion une expérience ingénieuse. Dans une enceinte chauffée extérieurement à la température invariable de 350° par la vapeur de mercure, il introduit un thermomètre à air qui se met bientôt en équilibre avec les parois. Puis il fait arriver rapidement, au moyen

de deux tubes distincts, deux courants gazeux de même vitesse, l'un d'acide chlorhydrique, et l'autre d'ammoniaque. Au moment où les gaz se combinent, l'air sort brusquement du thermomètre à air et indique une élévation subite de température; et si l'on ferme la tige du thermomètre au moment où le dégagement des vapeurs est suffisamment abondant, on voit que la température de l'enceinte a été portée à $394^{\circ},5$, malgré le refroidissement incessant causé par les vapeurs de mercure, qui ramènent constamment à 350 degrés les parois de l'enceinte.

Ainsi, non-seulement le sel ammoniac ne se décompose pas à $394^{\circ},5$, mais ses éléments s'unissent à cette température avec dégagement de chaleur. Or, suivant M. Deville, en prenant la densité de vapeur du sel ammoniac à 350° , dans la vapeur de mercure, on la trouve égale à $1,0$ au lieu de $0,93 = 8$ vol. qu'indique la théorie.

Dans un grand travail sur la densité des vapeurs à des températures très-élevées, MM. Deville et Troost ont trouvé :

1° Que l'oxygène, le soufre, le phosphore, l'arsenic, etc., représentent 1 volume de vapeur;

2° Que le chlorure de tantale, le chlorure de niobium représentent 2 volumes;

3° Que l'acide sulfurique monohydraté et le sulfhydrate neutre d'ammoniaque représentent 4 volumes;

4° Enfin, que le chlorhydrate, le bromhydrate, l'iodhydrate, le bisulfhydrate, et le cyanhydrate d'ammoniaque, ainsi que le chlorhydrate d'éthylamine et d'aniline, représentent 8 volumes.

MM. Deville et Troost ont comparé les nombres fournis par l'expérience aux densités de vapeur théoriques calculées en effectuant le produit de la densité de l'hydrogène $0,0693$, par l'équivalent du corps simple ou composé sur lequel ils opéraient. Quand ce produit doit être doublé pour devenir égal à la densité observée, on dit que l'équivalent représente 1 volume de vapeur. Quand ce produit doit être multiplié par $1, 1/2, 1/4$, on dit que l'équivalent représente 2, 4 ou 8 volumes de vapeur.

Suivant ces chimistes, toutes les substances complexes qui

donnent 8 volumes de vapeur, sont composées de 4 volumes de l'un des éléments combinés avec 4 volumes de l'autre. Ils n'admettent donc pas que ces substances correspondent réellement à 4 volumes, et que leurs éléments se séparent au moment où l'on en prend la densité.

En ce qui concerne la diffusion aqueuse du bisulfate de potasse et de l'alun, MM. Wanklin et Robinson ont répondu que M. Graham n'avait pas soumis ces sels secs à la diffusion, mais bien des dissolutions concentrées de ces sels dans de l'eau. Suivant eux, il y a de bonnes raisons de croire que toutes les fois qu'un sel est dissous dans l'eau, il éprouve une décomposition partielle, sinon complète, en acide et en base. Ils font observer en outre que l'eau est un agent chimique assez énergique, et qu'on ne saurait comparer l'action d'un grand excès d'eau avec l'action d'un grand excès d'un gaz neutre.

Quant à l'expérience de M. Deville, relative à la combinaison de l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque à la température du mercure bouillant, ces observateurs pensent que, bien qu'elle soit très-ingénieuse, elle a manqué le but. Le point précis qu'il s'agissait de démontrer, suivant eux, était que la combinaison s'était accomplie à la température, ou au-dessus de la température du mercure bouillant. Or, on n'est pas certain que l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque aient réellement atteint la température du mercure bouillant au moment où ils sortaient des tubes. On sait que les gaz ne prennent pas rapidement la température du vase dans lequel ils sont placés.

MM. Wanklin et Robinson présentent, en outre, quelques observations sur le mot *dissociation*, que M. Deville applique aux décompositions qu'il réalise, en faisant passer divers gaz à travers des tubes poreux chauffés au rouge. Ils n'approuvent pas l'emploi de ce mot pour exprimer cette idée. On sait, en effet, que les corps poreux favorisent en général les actions chimiques. Ainsi l'oxygène et l'hydrogène, qui, dans les conditions ordinaires, exigent une température élevée pour se combiner l'un à l'autre, sont convertis en eau à la température ordinaire, sous l'influence des corps poreux. Il n'y a pas lieu, en conséquence, d'être surpris de ce fait que l'acide carbonique et la vapeur d'eau sont décomposés sous l'influence d'un tube po-

reux, à une température inférieure à celle où la décomposition a lieu ordinairement. Par conséquent les résultats, d'ailleurs très-intéressants, obtenus par M. Deville, ne seraient en réalité que des cas de décompositions chimiques semblables aux actions connues depuis longtemps, mais M. Deville répond à cette objection qu'il a opéré la dissociation de l'acide carbonique sans le concours d'un vase poreux.

MM. Wanklin et Robinson ayant objecté aux conclusions que M. Deville avait tirées de son expérience, relative à la combinaison de l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque, cet éminent chimiste a voulu recommencer ses déterminations dans des conditions telles, que les gaz, avant leur combinaison, fussent échauffés à la température de 360° . Voici comment il opère: un petit ballon en verre soufflé de 100 à 200 centimètres cubes de capacité, est entouré de 2 tubes de verre, de plus de 2 mètres de longueur, contournés en hélice de manière à n'occuper auprès du ballon qu'un très-petit espace. Ces tubes qui dépassent en haut le col du ballon, sont soudés à la partie inférieure de celui-ci au moyen de la lampe d'émailleur. Tout le système est plongé dans un vase cylindrique en fer dans lequel circule la vapeur du mercure bouillant, et qui est ainsi maintenu à une température constante de 360° . L'un des serpentins est constamment parcouru par de l'acide chlorhydrique sec, dont le débit est de 20 à 25 litres par heure et sans pression; le ballon est donc lui-même constamment plein de cet acide, à la température de 360° . Un thermomètre à air d'un très-faible poids, indique les variations de la température. Quand celle-ci est devenue constante, on introduit dans le ballon, par le second serpent, un courant d'ammoniaque sèche ayant la même vitesse et acquérant la même température que l'acide chlorhydrique, et l'on voit immédiatement le thermomètre indiquer une température telle, qu'aucun doute ne peut rester dans l'esprit de l'observateur.

M. Than, qui a publié des observations intéressantes sur la vapeur du sel ammoniac, a répété l'expérience de M. Deville, et il assure que l'acide chlorhydrique se décompose partiellement en présence du mercure bouillant en dégageant une petite quantité d'hydrogène; mais MM. Deville et Pébal ont

démontré le contraire. Ils ont introduit une petite quantité de sel ammoniac et quelques grammes de mercure dans un ballon à densité de vapeur, dont la pointe effilée pouvait se rendre sur une petite cuve à eau, afin de recueillir les gaz, s'il s'en était produit. Cet appareil plongé dans la vapeur du mercure bouillant, y a été maintenu pendant deux heures. Non-seulement aucun gaz ne s'est dégagé, mais il y a eu absorption, comme si un des éléments gazeux, l'oxygène de l'air sans doute, disparaissait. Dans une autre expérience exécutée à l'aide d'un appareil particulier, on n'a recueilli aucune trace d'hydrogène, et l'on n'a obtenu qu'une quantité à peine visible de chlorure de mercure; elle provenait des petites quantités d'oxygène dont il est à peu près impossible de dépouiller l'acide chlorhydrique. MM. Pébal et Deville, admettent du reste dans cette note la décomposition partielle du sel ammoniac à 360° .

M. Than a imaginé un autre appareil pour étudier l'action de l'acide chlorhydrique sur le gaz ammoniac à la température de 350° . Il emploie un tube plein de gaz ammoniac, chauffé par le rayonnement d'un fourneau, et plongé par sa partie inférieure dans une cuve à mercure. Un autre tube concentrique plein d'acide chlorhydrique, à la même température, à la même pression et de même volume, est placé dans le premier appareil. Lorsqu'on brise le tube à acide chlorhydrique, on n'aperçoit aucun changement de volume, par conséquent aucune dépression de mercure.

Il résulterait de cette expérience, qu'en mélangeant le gaz chlorhydrique avec le gaz ammoniac à la température de 350° , il n'y a aucune augmentation de volume si les gaz ont été portés préalablement à cette température; ces gaz se mêlent par conséquent sans dégagement de chaleur, comme deux gaz inertes, et n'exercent aucune action chimique l'un sur l'autre. M. Than a répété cette expérience entre 330 et 340° , et il a observé que, dans ces conditions, le mercure remonte dans le tube, ce qui prouverait que l'acide chlorhydrique et l'ammoniac peuvent se combiner à une température inférieure à 350° .

Mais, suivant M. Deville, l'appareil employé par M. Than pêche en plusieurs points essentiels. Il est difficile d'obtenir et d'apprécier la température intérieure, on ne peut éviter

les variations de volume des gaz dues à la vaporisation du mercure porté à une température très-voisine de son point d'ébullition. La masse des gaz, par rapport à celle des deux enveloppes de verres, est tellement petite, que toute la chaleur, qui ne peut être que faible, est immédiatement absorbée par les parois. Enfin, la différence de densité des deux gaz qui est considérable, leur permet sans doute de rester longtemps séparés dans le tube avant que la combinaison s'effectue entièrement. Du moment que cette combinaison n'est pas subite, elle ne peut donner lieu à aucun effet thermométrique sensible.

C'est pour cela que M. Deville a le soin de donner aux vases qu'il emploie une masse très-faible, et aux courants gazeux un débit considérable, sans pression.

M. Wurtz, pour écarter la conséquence des faits relatifs au chlorhydrate d'ammoniaque, suppose que deux gaz comme l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque pourraient, par leur contact, fournir de la chaleur sans que pour cela on fût obligé d'admettre qu'ils se sont combinés. Il cite à l'appui de son opinion des expériences de M. Favre, qui prouvent qu'on peut ajouter presque indéfiniment l'eau à de l'acide sulfurique étendu, sans qu'il cesse de se produire de la chaleur, et cependant on ne peut admettre des combinaisons en proportions indéfinies entre l'acide sulfurique et l'eau. Mais M. Deville fait remarquer que l'élévation de température qui a lieu, en effectuant les mélanges d'eau et d'acide sulfurique, est une conséquence nécessaire du changement de leurs densités ou de la contraction.

Nous ne savons nullement, ajoute M. Deville, ce que c'est que la combinaison; nous ne savons même pas ce qui la distingue essentiellement de la dissolution; mais nous pouvons toujours la caractériser par un changement d'état. Le changement d'état est manifesté par de nouvelles propriétés chimiques ou physiques qui servent à distinguer la combinaison d'un simple mélange. Le dégagement de chaleur, la production du froid ou l'absence d'effet thermométrique, ne prouvent rien pour ou contre le fait de la combinaison, mais quand deux gaz se combinent en donnant un produit gazeux sans condensation, mais avec dégagement de chaleur, cette chaleur latente, deve-

nue sensible, implique nécessairement un changement d'état, et il est difficile de ne pas appeler combinaison le produit de cette union.

A la fin de son mémoire, M. Deville, propose la solution du problème suivant aux partisans des densités dites anormales : L'acide sulfhydrique forme avec l'ammoniaque deux composés : le sulfure d'ammonium ou sulfhydrate d'ammoniaque et le sulfhydrate de sulfure d'ammonium ou bisulfhydrate d'ammoniaque. Le sulfure d'ammonium représente 4 volumes de vapeur, sa condensation est égale à $1/3$; l'acide sulfhydrique et l'ammoniaque se combinent donc et restent combinés à la température à laquelle on détermine la densité de vapeur.

Le sulfhydrate de sulfure d'ammonium représente 8 volumes de vapeur, sa condensation est nulle. Si l'on suppose que ses éléments se soient séparés à la température à laquelle on prend la densité de vapeur, par exemple, 100° , on est obligé de supposer que ce sel s'est décomposé en ammoniaque et en acide sulfhydrique, donnant chacun 4 volumes et ayant pour somme 8 volumes.

Or, à cette température, les éléments ne pourraient réellement se séparer qu'en sulfure d'ammonium et en acide sulfhydrique représentant l'un 4 volumes, l'autre 2 volumes, dont la somme est 6 volumes.

Si le sulfhydrate de sulfure d'ammonium était décomposé dans sa propre vapeur, il devrait donc fournir 6 volumes. Or, l'expérience nous apprend qu'il en fournit 8. Donc, dit M. Deville, il n'est pas décomposé, donc sa vapeur n'a rien d'anormal.

M. Liében a publié dans le *Bulletin de la Société chimique* des considérations pleines d'intérêt sur les densités de vapeurs dites anormales. Se fondant sur les expériences de MM. Pébal, Wanklin, Robinson et Fittig, il admet qu'en volatilissant du chlorhydrate d'ammoniaque, dans un ballon à 360° , il y a décomposition plus ou moins considérable en acide chlorhydrique et en ammoniaque. Il pense qu'elle n'est pas complète, et que la présence des produits de décomposition met un terme à la décomposition. Il doit s'établir un équilibre que l'action chimique ne peut pas dépasser lorsqu'il se trouve

dans le ballon une certaine proportion d'acide chlorhydrique, d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque gazeux. Pour achever la décomposition et pour la rendre complète, il faudrait enlever les produits de décomposition qui s'y sont accumulés.

M. Liében appuie cette hypothèse sur quelques faits tendant à montrer les lois qui président à la formation et à la décomposition des corps en général. Ainsi, quand on décompose le carbonate de chaux, par l'action de la chaleur, on remarque qu'au bout de quelque temps l'action se ralentit et s'arrête avant que toute la masse soit décomposée. Pour la décomposer complètement, il faut élever la température considérablement. Il est probable que la présence des produits de décomposition empêche la décomposition ultérieure du carbonate de chaux. En effet, si l'on fait passer un courant d'air à travers la masse chauffée au rouge, de manière à entraîner l'acide carbonique à mesure qu'il se forme, on peut en décomposer une proportion plus considérable que dans le cas où l'on se contente de la chauffer à la même température dans un creuset.

La décomposition de l'eau à la température de 1200° , l'action de l'acide acétique sur l'alcool dans un tube scellé et chauffé, etc., sont des exemples de manifestations de l'action chimique, analogues à celle qu'on vient de signaler.

Suivant M. Liében, on ignore si la décomposition du sel ammoniac à la température de 360° est profonde ou très-faible ; cela dépend des dispositions particulières qu'on a adoptées et qui ont permis d'entraîner une partie des produits de décomposition. Il y a cependant un fait, c'est qu'en déterminant la densité du gaz ou mélange gazeux, on trouve une condensation correspondant à 4 volumes, au lieu de la condensation habituelle de 2 volumes. On peut tout aussi bien supposer, dit-il, que la molécule gazeuse du chlorhydrate d'ammoniaque occupe réellement 4 volumes ou bien qu'elle n'occupe que 2 volumes.

Qu'arrive-t-il lorsque l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque se rencontrent à 360° ? Les deux gaz, selon M. Liében, se combinent en partie l'un avec l'autre pour produire du chlorhydrate d'ammoniaque gazeux. Une autre partie des deux gaz

reste sans se combiner, mais on ne sait dans quelle proportion. On aura donc une condensation variable suivant que la proportion des deux gaz qui se combinent sera plus ou moins considérable. On aura une combinaison et par conséquent une élévation de température.

M. Liében fait remarquer en outre que dans l'expérience de M. Than il ne s'est produit qu'une faible élévation de température, ce qui conduit à supposer que la proportion des deux gaz qui se combinent est faible relativement à celle qui reste en liberté. Cette conclusion autoriserait à penser que la molécule du chlorhydrate d'ammoniaque n'occupe en réalité que 2 volumes, comme le font les molécules de presque tous les autres corps.

Enfin, M. Liében pense qu'on peut mettre la loi d'Avogadro et d'Ampère, d'accord avec toutes les expériences citées, en admettant que le chlorhydrate d'ammoniaque à 360° se scinde presque complètement en volumes égaux d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque, et que lorsque ces deux gaz se rencontrent à 360°, une petite fraction seulement de ces corps se combine, tandis que la plus grande partie reste libre. La molécule du chlorhydrate d'ammoniaque gazeuse n'occuperait donc pas un volume double de celui qu'occupent les molécules de la plupart des autres corps gazeux.

M. Wurtz a présenté tout récemment à l'Académie des sciences un travail sur les densités de vapeurs anormales. Il a repris et étendu ses expériences sur l'iodhydrate et le bromhydrate d'amylène, et il a constaté que ce dernier corps offre la densité de vapeur normale à 40, 50, 60 degrés au-dessus de son point d'ébullition, mais qu'au delà cette densité de vapeur décroît jusqu'à ce qu'elle soit réduite de moitié. Le bromhydrate est alors décomposé en gaz bromhydrique et en amylène qui se combinent de nouveau par le refroidissement.

Le bromhydrate d'amylène résiste sans noircir à la température de 360 degrés. Son point d'ébullition est situé à 113 degrés et sa densité est égale à 1,227. Ses densités de vapeur déterminées par la méthode de M. Dumas, à diverses températures, sont de 5, 37 à 153°, de 5, 12 à 185°, de 4, 84 à 193°, 2, de 3, 30 à 248° et de 2,61 à 360°.

La densité de vapeur théorique du bromhydrate d'amylène étant de 5,24, on voit que la vapeur de ce corps offre sensiblement la condensation normale entre 153 et 185 degrés, mais à mesure que la température s'élève, sa densité diminue rapidement et ce décroissement est l'effet de la décomposition que subit la vapeur.

Les densités de vapeur du bromhydrate d'amylène décroissent très-lentement de 153 à 185 degrés, très-rapidement de 193 à 248 degrés. Cela semble indiquer qu'une petite portion de la vapeur se décompose à des températures inférieures à celle où la masse se décompose.

Ainsi, il résulte de ces expériences qu'à 150 degrés la vapeur du bromhydrate d'amylène est intacte, car elle présente la densité normale. Si donc, les deux éléments dont cette vapeur se compose, le gaz bromhydrique et l'amylène, se rencontreraient à cette température, ils pourraient se combiner entièrement. A 314 degrés, où sa densité est égale à 2,98, la vapeur du bromhydrate d'amylène se compose, d'après M. Wurtz, de 13,8 de bromhydrate non décomposé et de 86,2 d'amylène et de gaz bromhydrique.

Si donc, l'amylène et le gaz bromhydrique se rencontreraient à 314 degrés, ils ne pourraient se combiner que partiellement, mais cette combinaison partielle pourrait encore donner lieu à un dégagement de chaleur. C'est ainsi qu'on peut expliquer, suivant M. Wurtz et d'autres observateurs, la production de chaleur que M. Deville a observée en faisant arriver dans une enceinte chauffée à 360 degrés, du gaz chlorhydrique et de l'ammoniaque.

Ces faits semblent confirmer les hypothèses rationnelles de M. Lieben, mais de nouvelles expériences sont nécessaires pour décider la question si intéressante et tant débattue des densités de vapeurs dites anormales.

POGGIALE.

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL

*De la séance de la Société de pharmacie de Paris,
du 5 avril 1865.*

Présidence de M. ROBINET.

Le procès-verbal de la séance précédente est lu et adopté.

M. le secrétaire général donne lecture de la correspondance.

La correspondance manuscrite se compose :

1° D'une lettre de M. Loret-Villette qui adresse ses remerciements à la Société; 2° d'une note de M. Stanislas Martin relative à l'essence d'*eucalyptus globulus* et aux graines du *cassia foetida*, vulgairement connu sous le nom de *café des nègres*.

La correspondance imprimée comprend :

1° Le compte rendu des travaux de la Société des pharmaciens de la Haute-Garonne; 2° une brochure de M. Lefort relative à l'analyse des eaux de Sainte Marguerite; 3° le Journal des *Connaissances médicales pratiques* de M. Caffé; 4° le Journal américain de pharmacie; 5° le *Pharmaceutical journal*; 6° le Journal de chimie médicale; 7° le Journal de pharmacie et de chimie; 8° un Fascicule d'un dictionnaire de pharmacie publié à Madrid.

M. Robinet présente, de la part de son fils, une brochure relative à la *détermination des acides dans les vins*.

Le même membre fait hommage à la Société de quelques exemplaires d'un mémoire intitulé : *Quelques faits pour servir à l'étude de l'eau de la pluie*.

A propos de cette présentation, M. Robinet croit devoir mentionner une juste réclamation de M. Marchand, de Fécamp, correspondant de la Société.

Dans son mémoire, M. Robinet cite deux analyses de l'eau de la mer puisée dans la Manche, celle de M. Schweitzer et celle de MM. Mialhe et Figuier. Dès 1852, M. Marchand a donné une nouvelle analyse de cette eau, exécutée sur de grandes quantités, ce qui lui a permis de la rendre très-complète. Cette analyse est consignée dans un très-grand travail sur les eaux pota-

bles en général, approuvé par l'Académie impériale de médecine et inséré dans ses *Mémoires* (1).

M. Robinet ajoute que l'omission qu'il regrette s'explique par l'omission du beau travail de M. Marchand dans le *Dictionnaire des analyses chimiques*, édition de 1859, ouvrage auquel il avait cru pouvoir se fier.

M. Guibourt rend compte très-sommairement de quelques essais qu'il a entrepris pour préciser les meilleures conditions de la préparation et de la conservation de la pepsine, ainsi que

(1) Voici cette composition de l'eau de mer, telle qu'elle a été donnée par M. Marchand, sur de l'eau prise à deux lieues au large devant le port de Fécamp. La densité de cette eau était 1026 à 15°. Elle a fourni à l'analyse.

| Principes dissous. | Pour un kilogr. | Pour un litre. |
|--|----------------------|----------------------|
| | litre | litre. |
| Air atmosphérique. | 0,0120 | 0,0123 |
| Acide carbonique libre. | Traces. | Traces. |
| — sulfhydrique libre. | Traces. | Traces. |
| — chlorhydrique libre (<i>dans l'atmosphère marine</i>). | Indices tr. faibles. | Indices tr. faibles. |
| Acide iodhydrique libre (<i>dans l'atmosphère marine</i>). | Indices douteux. | Indices douteux. |
| | gr. | gr. |
| Chlorure de potassium. | 0,09763 | 0,10019 |
| — de sodium. | 26,09300 | 26,78913 |
| — de lithium. | 0,00042 | 0,00043 |
| — d'ammonium. | 0,00178 | 0,00183 |
| — de magnésium. | 3,19300 | 3,27700 |
| Iodure de sodium. | 0,00920 | 0,00944 |
| Bromure de sodium. | 0,10605 | 0,10882 |
| — de magnésium. | 0,03084 | 0,03165 |
| Sulfate de chaux. | 0,90170 | 0,92540 |
| — de potasse. | 0,00919 | 0,00943 |
| — de soude. | 2,57250 | 2,64012 |
| — de magnésie. | 0,32736 | 0,33597 |
| Phosphate de magnésie. | 00,0046 | 0,00047 |
| — ammoniaco-magnésien. | Indices. | Indices. |
| Carbonate de chaux. | 0,13600 | 0,13957 |
| — de magnésie. | Traces. | Traces. |
| — de fer. | 0,00021 | 0,00021 |
| — de manganèse. | Indices. | Indices. |
| Acide silicique. | 0,01420 | 0,01457 |
| Matière organique. | Indices. | Indices. |
| Eau pure. | 966,50646 | 991,91577 |
| Total. . . | 1000,00000 | 1026,30000 |

l'action des acides dans l'acte de la désagrégation de la fibrine. Il a reconnu que la pepsine se conserve fort bien pendant au moins deux ans et que l'acide lactique est, de tous les acides qu'il a essayés, celui qui aide le plus à la désagrégation de la fibrine. Cependant, indécis encore pour résoudre diverses questions secondaires, il propose d'ajourner la lecture du rapport,

M. Boudet pense au contraire qu'il est du plus grand intérêt de communiquer à la Société toute la partie du rapport qui a trait aux expériences précédentes.

MM. Reveil, Leconte et Hottot fils prennent successivement la parole à propos de cette communication et présentent quelques observations pratiques sur les phénomènes de désagrégation de la fibrine et du rendement variable des estomacs de mouton.

M. Gaultier de Claubry rend compte à la Société des expériences qu'il a entreprises pour rendre solubles sans l'intervention de l'alcool les diverses matières colorantes dérivées de l'aniline. L'extrait de saponaire d'Égypte convient en particulier pour cet objet. M. Gaultier de Claubry met sous les yeux de la Société divers échantillons de laine et de soie teints par son procédé et répète les principales expériences qu'il expose.

M. Lefort, au nom de M. Robinet et au sien, lit à la Société un mémoire relatif à l'examen de l'eau d'un puisard creusé à Nevers à 100 mètres de la Loire. L'eau de la Loire marquant 5 à 7° à l'hydrotimètre, l'eau du puisard accuse 20 à 25°.

M. Vuafart présente à la Société, de la part de M. Mollier, la formule et un échantillon de sirop antiscorbutique préparé à froid. Ce travail est renvoyé à l'examen d'une commission composée de MM. Vuafart, Dubail et Mayet.

M. J. Regnauld présente un travail sur les changements de volumes consécutifs à la saturation des dissolutions alcalines par les acides. Il résulte des expériences dont il donne l'analyse que les solutions aqueuses des hydrates alcalins, hydrates de potasse, de soude, de baryte, d'oxyde de thallium et les solutions aqueuses d'ammoniaque et d'éthylamine produisent, en se combinant aux acides, deux phénomènes inverses, une dilatation pour les premières, une contraction pour les secondes.

M. Buignet fait observer, à la suite de cette communication, combien il est en apparence contraire aux théories reçues dans

la science de voir des corps doués d'une action réciproque aussi énergique que celle qui existe entre les acides et les alcalis donner lieu, par leur mélange, à une augmentation de volume qui va jusqu'aux trois centièmes du volume théorique total.

Quant à l'explication de ce singulier phénomène, il fait remarquer que l'acide sulfurique et la potasse ont, à l'état d'isolement, une très-grande affinité pour l'eau, et que cette affinité cesse au moment où ils se combinent pour former du sulfate de potasse. L'augmentation de volume qui s'observe après la réaction ne peut-elle pas provenir de ce que l'eau primitivement combinée reprendrait, en devenant libre, la densité qui lui appartient dans les conditions ordinaires?

MM. Leconte, Guibourt et Roussin présentent quelques observations théoriques au sujet de l'interprétation de ces phénomènes.

La séance est levée à quatre heures un quart.

CHRONIQUE.

— L'assemblée générale de la Société de prévoyance des pharmaciens de la Seine a eu lieu lundi 3 avril, à l'École de pharmacie, sous la présidence de M. Collas, M. Am. Vée secrétaire général, a présenté le compte rendu des travaux du conseil d'administration pendant l'année 1864. Les élections ont terminé la séance.

Cent quatre-vingt-un sociétaires ont pris part au vote. Ont été nommés à une très-grande majorité :

Vice-président : M. Massignon;

Conseillers : MM. Collas, Ferrand, Boucher, Caroz, Desnoix.

Le conseil d'administration, pour l'année 1865-1866, est ainsi composé :

MM. Em. GENEVOIS, *Président.*

MASSIGNON, *Vice-Président.*

Am. VÉE, *Secrétaire Général.*

LEPRAT, *Secrétaire Adjoint.*

BUIRAT, *Trésorier.*

BOURIÈRES, NAUDINAT, JOBERT, BOUTEREAU, MALLARD,

COLLAS, FERRAND, BOUCHER, CAROZ, DESNOIX,

Conseillers.

Dans la première partie de la séance, la distribution annuelle des prix aux élèves stagiaires a eu lieu, à la suite du rapport présenté par M. Naudinat, dans l'ordre ci-dessous :

PREMIÈRE DIVISION. — (QUATRE ANNÉES DE STAGE EN PLUS.)

RAPPEL DE PRIX.

MM. COLLENS (JOHN), né à Londres, élève chez M. HOGG.
TEISSÈDRE (GUILLAUME-ÉLIE), né à Cransac, élève chez M. GUYOT DE GRANDMAISON.

PREMIER PRIX.

MM. CHAUMEZIÈRE (EUGÈNE-JOSEPH), né à Charchigné, élève de M. BÉGUIN.
PITRON (GEORGES-AMAND), né à Magny-la-Campagne, élève chez M. GUILLENETTE.

DEUXIÈME PRIX.

MM. AILLET (LÉON-PAUL), né à Montebourg, élève chez M. MARCOTTE.
BERNARD (ÉMILE-ANDRÉ-RAYMOND-MARIE), né à Châteaudeuf, élève chez M. CHALLONNEAU.

PREMIÈRE MENTION, AVEC LIVRES.

M. DESAUX (THÉOTIME), né à Vaudoncourt, élève chez M. SURBLED.

DEUXIÈME MENTION, AVEC LIVRES.

MM. PLAZE (JOSEPH), né à Saint-Bernet, élève chez M. FAUCHER.
GILLET (CHARLES), né à Chevillon, élève chez M. DISTRICH.

DEUXIÈME DIVISION. — (TROIS ANNÉES DE STAGE.)

PREMIER PRIX.

MM. BOISSERANT (CHARLES-FÉLIX), né à Lagnieu, élève chez M. BOURGEAUD.
LEGRAND (PIERRE-JOSEPH-NARCISSE), né à Beauvais, élève chez M. REYMOND.

DEUXIÈME PRIX.

MM. MOUNOD (JEAN), né à Castelnaudary, élève chez M. ROYER.
BLOT (JULIEN-EUGÈNE), né à Colombey-lez-Choiseul, élève chez M. BOURIÈRES.

MENTION AVEC LIVRES.

MM. ROBIN (LOUIS-ERNEST), né à Blénod-lez-Toul, élève chez M. GARDY.
PELLIER (MARIE-EUGÈNE-FRANÇOIS), né à Lons-le-Saulnier, élève chez M. QUENTIN.

TROISIÈME DIVISION. — (DEUX ANNÉES DE STAGE.)

PREMIER PRIX.

MM. DUQUESNEL (PAUL), né à Beaumont, élève chez M. SCHAEUF-
FÈLE.

PASQUERON DE PONTMERTVAULT (ALEXANDRE), né à Vivonne,
élève chez M. GALY.

DEUXIÈME PRIX.

M. EUDES (ÉMILE), né à Roncèy, élève chez M. SOUBERT.

TROISIÈME PRIX.

M. PAIRONE (GIACOMO-JULIO), né à Envie (Piémont), élève chez
M. DEMAILLY.

MENTION HONORABLE, AVEC LIVRES.

MM. HU (JULES), né à Valenciennes, élève chez M. KOCH.

DANGREAU (ACHILLE), né à Valenciennes, élève chez M. GAR-
NIER.

— L'École supérieure de pharmacie de Paris vient de perdre un de ses professeurs, M. Achille Valenciennes, mort le 15 avril dernier, à la suite d'une longue maladie. M. A. Valenciennes était membre de l'Institut, professeur au muséum d'histoire naturelle et maître de conférence à l'École normale. Il avait été l'ami de M. de Humboldt et le collaborateur de Cuvier. Les nombreux services qu'il a rendus à la science ont été rappelés sur sa tombe par M. Blanchard au nom de l'Institut, par M. Quatrefages au nom du muséum, et par M. Gaultier de Claubry au nom de l'École supérieure de pharmacie.

— Le concours de l'internat en pharmacie des hôpitaux de Paris vient de se terminer. Voici la liste, par ordre de mérite, des trente-trois candidats reçus :

MM. Bornet, Dumenil, Guelliot, Vigier, Barret, Frey, Cassan, Brissaud, Picard, Besson, Duprey, Grave, Mette, Soullier, Quiserne, Leroy, Marquez, Lambert, Lair, Matel-Tarin, Ronceray, Lamieussens-Brigthosse, Doubrères, Bonnard, Pons, le Cuziat, Bonnefon, Morand, Nedelec, Couren, Duval, Maheut, Nief.

MINISTÈRE DE LA GUERRE.

Concours pour les emplois de pharmacien-élève à l'École impériale du service de santé militaire de Strasbourg.

Un concours pour les emplois de pharmacien-élève à l'École impériale du service de santé militaire de Strasbourg aura lieu à Strasbourg, le 10 septembre 1865 ; à Lyon, le 15 septembre ; à Montpellier, le 18 septembre ; à Toulouse, le 21 septembre ; à Bordeaux, le 24 septembre, et à Paris, le 27 septembre.

Voici quelles sont les conditions pour être admis à ce concours :

- 1° Être né ou naturalisé Français ;
- 2° Être reconnu apte à servir activement dans l'armée ;
- 3° Avoir eu moins de vingt et un ans au 1^{er} janvier de l'année courante ;
- 4° Être pourvu du diplôme de bachelier ès sciences.

Les élèves ne sont pas obligés de remplir préalablement la condition de trois années de stage dans une pharmacie civile ; elles sont remplacées par trois années de service au Val-de-Grâce et dans les hôpitaux. Ils sont appelés, à la fin de la troisième année d'études, à subir les examens probatoires pour le titre de pharmacien de première classe.

Les élèves qui ont quatre ou huit inscriptions pour le titre de pharmacien de première classe, sont également admis à prendre part au concours jusqu'à l'âge de vingt-trois ans.

Des bourses, des demi-bourses et des trousseaux sont accordés aux élèves qui ont fait constater l'insuffisance des ressources de leur famille pour leur entretien à l'École.

Les frais d'inscriptions, de conférences, d'exercices pratiques, d'examens, etc., sont payés par le ministre de la guerre.

La durée des études est de trois années.

Les élèves reçus pharmaciens de première classe, sont admis en qualité de stagiaires à l'École du Val-de-Grâce. Ils reçoivent

pendant leur séjour à l'École, 2,160 fr. par an et une indemnité de première mise d'habillement fixée à 500 fr.

(Voir le *Moniteur universel* du 9 avril 1865, pour les formalités préliminaires, la forme et la nature des épreuves, la concession des places gratuites, etc.)

REVUE MÉDICALE.

Sur la maladie épidémique de Saint-Petersbourg.

Après les renseignements contradictoires et empreints d'exagération fournis par les journaux politiques, arrivent enfin des documents scientifiques sérieux. C'est d'abord une communication du docteur Tillner, de Saint-Petersbourg, médecin de S. A. I. la grande-duchesse Marie, au docteur Galligo, de Florence; c'est ensuite une relation beaucoup plus détaillée du docteur Hermann, médecin attaché à l'un des hôpitaux de Saint-Petersbourg, publiée d'abord dans un journal de cette ville, analysée ensuite dans un recueil allemand, et traduite de celui-ci par M. Charcot pour la *Gazette hebdomadaire* (14 avril 1865).

Cette maladie n'est pas la peste, ainsi que le bruit en avait couru; elle n'est pas non plus le typhus exanthématique; c'est une espèce morbide distincte, ne relevant que d'elle-même, qui naguère a régné épidémiquement en diverses contrées de l'Europe, en Irlande surtout, ainsi qu'en Écosse, et que les auteurs anglais ont les premiers étudiée et décrite sous le nom de *fièvre à rechute* (*relapsing fever*). Sa dernière apparition dans ces deux contrées est de 1842 à 1843; elle s'est aussi montrée à Londres en 1847, où elle a régné de concert avec le typhus fever et la fièvre typhoïde. M. Tholozan, qui l'a observée en Crimée, lors du siège de Sébastopol, est l'auteur d'une étude intéressante sur cette fièvre.

La fièvre à rechute simple ou de forme bilieuse s'est montrée à Saint-Petersbourg, pour la première fois, pendant l'été de 1864. Les premières observations, qui ont été recueillies par

M. Hermann à l'hôpital d'Obuchoff, datent du mois d'août 1864; depuis cette époque, les faits analogues se sont multipliés de toutes parts. La maladie mérite d'autant plus de fixer l'attention des médecins, que, dans sa forme bilieuse, c'est une affection grave et qui fait de nombreuses victimes.

Considérée dans son type d'entier développement, elle est constituée par une série de deux, plus rarement de trois accès fébriles, séparés par une période de rémission très-accusée. Le moment où se termine chaque accès est marqué par un brusque apaisement du mouvement fébrile. Les localisations les plus constantes se font sur la rate, qui acquiert des dimensions parfois considérables, et sur l'appareil biliaire.

L'invasion est brusque, elle s'annonce tantôt par un frisson violent, qui peut se répéter une deuxième fois, tantôt, et plus souvent, par des frissons erratiques.

La céphalalgie, une soif vive, l'anorexie, des vomissements, une prostration plus ou moins profonde, se déclarent ensuite. A ces symptômes, il se joint tantôt de la diarrhée, tantôt de la constipation. Un sentiment de brisement des membres, des douleurs musculaires ou articulaires simulant celles du rhumatisme, se manifestent parfois dès cette période, et persistent ensuite pendant toute la durée du cours de la maladie.

Au bout d'environ vingt-quatre heures, apparaissent les symptômes de la maladie constituée. La face est rouge, la physionomie s'altère; fréquemment il se manifeste dès le troisième ou le quatrième jour une légère teinte ictérique. Céphalalgie gravative; la peau est chaude et sèche; quelquefois cependant on observe une certaine tendance à la moiteur. La température s'élève à 39, 40, ou même 41 degrés centigrades, et l'on compte de 20 à 22 inspirations à la minute. Fréquemment il y a du météorisme; le foie est légèrement tuméfié, et à peu près constamment le volume de la rate s'accroît. Soif vive; anorexie complète; selles habituellement molles, abondantes, et d'une coloration jaune clair. L'urine rare présente une réaction fortement acide et contient de temps à autre des traces d'albumine; son poids spécifique est de 1,016, 1,024; dans les rémissions il descend à 1,009. Les douleurs musculaires persistent sans discontinuer; il y a un sentiment de pros-

tration profonde et une sorte d'apathie. Le pouls, dès le premier jour, bat de 100 à 120 fois par minute; plus tard il donne jusqu'à 100 ou même 140 pulsations. Jactitation, insomnie et quelquefois délire. Cet état dure sept jours en moyenne (quatre jours au moins, dix au plus); puis, au moment où tous les symptômes paraissent avoir atteint leur plus grande violence, ils s'amendent, ou même disparaissent tout à coup, le plus souvent à la suite de sueurs copieuses; après quoi survient un sentiment de bien-être. Le malade, faible encore et anémique, paraît cependant entrer en convalescence. Mais ce n'est là toutefois qu'un temps d'arrêt, du moins le plus souvent, car, en règle générale, de quatre à dix jours après la cessation de ce qu'on pourrait appeler le premier accès, il survient tout à coup, et sans cause apparente, une rechute dans laquelle tous les symptômes caractéristiques se montrent de nouveau, mais généralement avec une intensité moindre. Ces deux accès constituent habituellement toute la maladie; on a vu cependant les rechutes se reproduire une seconde et même une troisième fois.

Dans les cas les plus graves, la mort peut avoir lieu dans le premier accès. Une prostration profonde, l'état hydrémique, l'hydropisie générale, le délire suivi de coma, tels sont les symptômes qui annoncent la terminaison fatale. Les convulsions n'ont été observées que dans un seul cas.

Telle est la forme simple de la fièvre à rechute; la forme bilieuse (*febris recurrens biliosa*, *biliose typhoid*) en diffère seulement par la prédominance des symptômes hépatiques. Dès l'origine, on observe des vomissements bilieux presque incessants, l'ictère est plus prononcé; il s'y joint de bonne heure des accidents cérébraux, un état de collapsus, en même temps que des hémorrhagies s'opèrent par diverses voies, et ainsi se trouve reproduit le tableau symptomatique de l'ictère grave. Le pronostic, en pareil cas, est des plus sérieux, mais il ne faut encore désespérer de rien : alors même que le coma persiste depuis plusieurs jours, on peut voir sous l'influence des moyens irritants, et surtout des affusions froides, la guérison survenir. Les cas les plus graves sont ceux dans lesquels le malade rend des selles liquides, noirâtres, et vomit une matière noire semblable à du marc de café, ou du sang moins altéré. La teinte icté-

rique est alors poussée à l'extrême; le coma et l'état de collapsus (algidité, cyanose des extrémités) sont aussi prononcés que possible, et la terminaison fatale a lieu, en général, du dixième au douzième jour de la maladie. Dans la forme bilieuse, l'étude méthodique des symptômes fébriles a donné des résultats qui méritent d'être signalés. Après la période prodromique, qui, en général, est de courte durée, la température s'élève à 40, 41, ou même 42 degrés centigrades; dans la matinée on observe habituellement une rémission marquée par un abaissement d'un demi-degré à 1 degré centigrade. Pendant les intermissions, la température reprend le niveau normal ou même descend plus bas. Le pouls, durant l'accès, oscille entre 100 et 160; dans les intermissions il donne seulement de 45 à 72 battements à la minute; il est presque toujours petit, et sa fréquence s'accroît sous l'influence des moindres excitations; jamais il ne s'est montré dicrote. La durée de la période d'intermission, varie entre quatre et dix jours.

Maintes fois on a essayé, mais toujours sans succès, de prévenir par l'administration du sulfate de quinine l'apparition des rechutes.

L'accès se termine en général brusquement, et sa terminaison est marquée par des phénomènes critiques, le plus souvent par des sueurs profuses qui persistent pendant douze, vingt-quatre ou même trente-six heures. Dans le même temps le pouls descend rapidement de 100, 120, à 60 ou 40 pulsations. La température s'abaisse de 1°,5 à 3 ou 4 degrés centigrades; après cela l'apyrexie est complète. Rarement le retour à l'état normal s'opère lentement, progressivement, par *lysis*, et cela n'a lieu que dans les cas où il existe quelque complication.

Parmi les symptômes les plus caractéristiques de la fièvre à rechute, il faut citer l'état de collapsus (algidité, cyanose), les douleurs rhumatoïdes et surtout la tuméfaction de la rate; celle-ci est appréciable dès le deuxième ou le troisième jour de la maladie. La détumescence de l'organe s'opère au contraire très-lentement; les vomissements de sang plus ou moins altéré appartiennent surtout à la forme bilieuse.

La durée totale de la maladie varie de 21,23 jours à 30,40 ou même 52 jours. Elle dépasse, comme on voit, la durée moyenne

du typhus. La mortalité a été, pour les faits observés à l'hôpital d'Obuckhoff, de 10,77 pour 100. La forme bilieuse est de beaucoup la plus redoutable, surtout lorsqu'elle s'accompagne de symptômes uréniques ou cholériformes, car alors les malades succombent dans la proportion de 2 sur 3.

Voici l'indication sommaire des faits nécroscopiques les plus importants : la *rate* est à peu près toujours (toujours suivant le docteur Hermann) augmentée de volume ; son poids peut s'élever jusqu'à trois livres. Le parenchyme splénique est friable, remarquablement granulé ; les corpuscules de Malpighi présentent habituellement des dimensions considérables.

Le *foie* est tuméfié comme la rate, mais à un degré bien moindre. Les cellules hépatiques ont perdu leur transparence et renferment d'abondantes granulations graisseuses. Dans certains cas, suivant le docteur Hermann, on trouve en outre, au milieu des acini, des dépôts constitués par une matière grasse qui présente ce caractère particulier, qu'elle ne se divise pas sous forme de gouttelettes et qu'elle ne se dissout pas dans l'éther. La vésicule biliaire est distendue par une bile épaisse. Jamais il n'existe d'obstruction dans le trajet du canal cholédoque, mais l'orifice duodénal de ce conduit et la membrane muqueuse du duodénum elle-même, ainsi que la muqueuse gastrique, portent habituellement les traces d'une inflammation catarrhale intense, avec accompagnement d'hémorrhagies capillaires dans certains cas ; dans l'intestin grêle, la membrane muqueuse est aussi parfois injectée, mais d'ailleurs on n'y rencontre aucune altération des glandes de Peyer ou des follicules isolés.

La dégénération graisseuse des cellules épithéliales du rein est chose fréquente. En général, les centres nerveux, ainsi que les nerfs périphériques, ne présentent aucune altération appréciable. Les fibres musculaires du cœur sont, au contraire, souvent le siège de la dégénération granuleuse, et, en même temps, les muscles de la vie animale, ceux des bras et des mollets en particulier présentent des traces évidentes de dégénération graisseuse.

En ce qui concerne l'étiologie, il faut signaler au premier rang le caractère contagieux de la maladie : plusieurs médecins et plusieurs personnes attachées au service des hôpitaux en ont

été atteints. En général, on compte peu de victimes dans les classes moyennes, et principalement dans les hautes classes; elles ont été au contraire surtout nombreuses parmi les ouvriers jeunes et vigoureux. L'épidémie s'est développée pendant l'été de 1864 (juin et juillet); elle a continué à sévir pendant l'automne et l'hiver de 1864-65; elle n'est pas encore éteinte aujourd'hui. Parmi les circonstances qui paraissent avoir concouru à son développement, il faut citer l'encombrement, l'usage des pommes de terre malades et d'un pain altéré par la présence de l'ergot de seigle. L'abus des boissons spiritueuses prédispose à contracter la maladie.

Suivant le professeur Botkin, il ne se serait présenté aucun cas de typhus ou de fièvre typhoïde dans le service de la clinique depuis le début de l'épidémie.

La fièvre à rechute était, paraît-il, inconnue à Saint-Petersbourg avant le développement de l'épidémie actuelle, mais au rapport du docteur Bernstein (d'Odessa), elle aurait régné dans cette dernière ville pendant l'année 1863.

VIGLA.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

Dosage de l'arsenic; par M. WITTSTEIN (1). — Solubilité de l'arséniate de magnésie et d'ammoniaque; par M. FRÉSENUS (2). — C'est à Levol que l'on est redevable de l'idée de doser l'arsenic à l'état d'arséniate double de magnésie et d'ammoniaque (*Annuaire de chimie* 1847, p. 81), après qu'il eut reconnu que ce sel double offre une si grande ressemblance avec le phosphate double correspondant.

M. Frésenius vient d'étudier la solubilité dans différents véhicules de cet arséniate, lequel, séché à 100°, perd de l'eau,

(1) *Zeitschr. anal. chem.*, 1863, t. II, p. 20.

(2) *Ib.*, 1864, t. III, p. 207.

comme on sait, et ne se formule plus que par $\text{AsO}^5 2 \text{MgO} + \text{As H}^1 \text{O} + \text{aq.}$ Voici les résultats

1° Solubilité dans l'eau pure.

1 partie de ce sel se dissout dans 2656 part. d'eau pure, à 15° C.; soit
1 partie de sel anhydre pour 2788 part. d'eau pure, à 15° C.;

2° Solubilité dans de l'eau ammoniacale (eau distill. 8 part., ammon. de 0,96 de D, 1 p.).

1 partie de sel anhydre pour 15786;
1 partie de sel séché à 100° pour 15038;

3° Solubilité dans du sel ammoniac (eau dist. 70 p. Cl Am 1 p.).

1 partie de sel séché à 100° pour 1,315 part. de dissolution;
1 partie de sel anhydre pour 1380 p.;

4° Solubilité dans un liquide formé de HO 7 part. et Cl Am 1 part.

1 partie de sel anhydre pour 886 p. de dissolution;
1 partie séché à 100° pour 8,439 p. de dissolution;

5° Dans un liquide contenant $\text{As H}^3 + \text{aq.}$ de 0,96 de D 10 parties, Cl Am 1 p., HO 60 p.

La solubilité est la suivante :

1 part. de sel anhydre pour 3014 p. de dissolvant;
1 partie de sel séché à 100° pour 2871 p. de dissolvant.

Ayant remarqué que cet arséniate double perd de l'ammoniaque lorsqu'on le chauffe à 100° C., M. Wittstein est revenu au procédé Levöl qui consiste à expulser complètement cet alcali au moyen de la calcination à l'abri de toute influence réductrice, ce qui donne un produit ayant pour formule $\text{AsO}^5 2 \text{MgO}$. Pour cela il commence par chauffer le sel au bain de sable au moyen d'une faible lampe à esprit-de-vin. Quand il ne se développe plus d'ammoniaque, la couleur blanche du sel se ternit un peu; enfin on éloigne le bain de sable et l'on porte à une température voisine du rouge.

H. Rose a vérifié ce procédé et discuté les reproches adressés à celui qui consiste à sécher à 100°. Toutefois il préfère ce dernier parce que dit-il, rien ne prouve que, sous l'influence d'une température rouge, il ne se perde un peu d'arsenic (1).

(1) Pourquoi ne fusionnerait-on pas les deux procédés ? Après avoir pesé le sel séché à 100° C. on le soumettrait à la calcination, et afin de le réduire à l'état de $\text{As O}^5 2 \text{MgO}$; c'est du moins ce que nous avons fait avec succès, à plusieurs reprises, à l'occasion de nos recherches sur l'acide chloroarsénique, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, mars 1865.

Dosage de l'acide azotique dans les eaux potables; par M. WELTZIEN (1).— Le mode de dosage le plus sûr est, selon l'auteur, celui qui consiste à réduire les azotates en azote gazeux. Après avoir fait évaporer, on ajoute du carbonate de soude afin de précipiter la chaux et la magnésie et de fixer sur la soude l'acide azotique qui était combiné avec eux. On évapore à siccité, on mélange avec du cuivre obtenu par réduction de l'oxyde au moyen de l'hydrogène et l'on chauffe dans un tube à combustion dont on a expulsé l'air au moyen d'un courant de gaz carbonique.

Le reste comme pour le dosage de l'azote d'après le procédé de M. Dumas.

Les résultats obtenus avec des mélanges préparés exprès sont très-concordants. De plus, M. Weltzien a observé sur les eaux potables de Carlsruhe ce fait que M. Boussingault avait constaté sur les eaux potables de Paris, savoir que si les eaux de source sont généralement pauvres en azotates, celles des puits *intra muros* en contiennent d'autant plus que ceux-ci sont plus voisins des fosses d'aisance et autres dépôts de matières animale (2).

Nouveau procédé d'épuration à l'usage des eaux potables; par M. SCHEERER (3) — Sous ce titre, le *Notizblatt* donne un procédé que M. Scheerer vient de faire breveter et qui repose sur la propriété que possède le sulfate de sesquioxyde de fer neutre de précipiter les matières organiques en dissolution dans l'eau et de former avec elles un dépôt insoluble. Il faut éviter un excès de sulfate et par conséquent n'ajouter que la quantité strictement nécessaire (4).

(1) *Ann. chem. pharm.*, t. XXXII, p. 215.

(2) Boussingault, *Agronomie, chimie agricole et physiologie*, t. II (1861).

(3) *Polyt. Notizbl.*, 1865, p. 79.

(4) Tout cela a été dit par M. Péligot, dans le mémoire où il fait connaître cette propriété des sels de fer. A cette occasion il a fait voir que beaucoup

Action de quelques métaux sur les chlorures; par M. BOETTGER (1). — L'aluminium en feuilles minces peut être trituré impunément avec le bichlorure de mercure, tant qu'on opère à sec, tout comme le zinc ou le fer en limaille. Mais vient-on à ajouter quelques gouttes d'eau, le mélange s'échauffe et il se forme un amalgame avec l'un ou l'autre de ces métaux.

Si l'on ajoute de cet aluminium à une dissolution de bichlorure de platine, la décomposition se fait instantanément, de l'hydrogène se dégage avec effervescence et il se dépose du noir de platine; l'aluminium reste à l'état de chlorure.

Dans les mêmes circonstances, le chlorure d'or donne de l'or en poudre.

L'aluminium en feuilles très-minces ne brûle pas dans le chlore à la température ordinaire. Pour obtenir une combustion intense, il faut prendre une corde de piano en laiton, l'entourer de cuivre battu et recouvrir celui-ci légèrement d'aluminium en feuilles, et plonger enfin dans un flacon de chlore à large ouverture.

Action du gaz de houille sur le sulfite cuivreux; par M. BOETTGER (1). — En faisant dissoudre à saturation du sulfite cuivreux dans de l'hyposulfite de soude, ajoutant ensuite quelques gouttes d'ammoniaque et faisant barboter à l'abri de l'air dans cette dissolution, un courant de gaz d'éclairage débarrassé de soufre et d'acide carbonique, le liquide se colore en rouge de sang, mais ne donne aucun précipité.

de dissolutions métalliques partagent cette propriété, non-seulement les sels de fer, mais encore ceux de cuivre, de plomb et l'azotate d'argent.

Un excès de dissolvant peut redissoudre le précipité. (V. aux *Comptes rendus*, t. LVIII, p. 720, le mémoire de M. Péligot sous ce titre : *Recherche des matières organiques contenues dans les eaux*).

J. N.

(1) *Polyt. Notizbl.*, 1864, p. 257.

(2) *Polyt. Notizbl.*, 1864, p. 271.

Cette réaction ne se produit ni avec le gaz-résine ni avec celui qu'on a retiré des schistes bitumineux.

L'auteur s'est assuré que cette réaction n'a rien de commun avec celle que produit l'acétylène (ce journal, t. XXXVIII, p. 79); il l'attribue à une matière non encore isolée et particulière au gaz d'éclairage préparé avec la houille.

Conservation de la viande fraîche; par M. BUSCH (1).

— M. Busch opère sur une grande échelle à Rio-Janero où la viande est pour rien (plus haut, p. 156). Il la met en état de supporter impunément le voyage transatlantique.

Après avoir désossé la viande, il la place pendant quelques minutes dans de l'eau bouillante afin de coaguler l'albumine; il fait sécher dans un courant d'air, ensuite il expose le produit à du gaz sulfureux de façon à l'en pénétrer, enfin il le recouvre d'un enduit de gélatine.

Si la viande doit séjourner à bord, on la met à l'abri de l'air en la recouvrant d'une couche de suif (2).

Sur la solanine des pommes de terre; par M. HAAF (3).

— L'auteur a trouvé de la solanine dans les pommes de terre vieilles et dans les jeunes. Les premières avaient germé dans une cave; avant de les examiner, on avait soigneusement élagué les pousses.

(1) *Polyt. Notizbl.*, 1865, p. 64.

(2) C'est Braconnot qui a le premier, employé l'acide sulfureux pour conserver la viande, emploi qui nous paraît peu hygiénique (V. Braconnot, sa vie et ses travaux, p. 96.) L'emploi de la gélatine a fait son entrée dans le monde à l'exposition universelle de 1855 sous le nom de *conservatine*, associée, il est vrai, à du sucre et de la gomme. Cette dernière avait été proposée vers l'année 1846, par M. Millon, pour servir d'enveloppe protectrice, et des viandes conservées à la gomme avaient fait impunément la traversée de l'Atlantique. Tous ces emplois et bien d'autres ont échoué devant la répugnance du public pour les aliments conservés chimiquement.

J. N.

(3) *Neu. Repert. für Pharm.*, t. XIII, p. 560.

Les tubercules jeunes avaient été recueillis au mois de juillet ; ils étaient venus dans un terrain argilo-sableux.

La solanine a été extraite par les procédés ordinaires, savoir : extraction au moyen de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, traitement par un lait de chaux, puis par de l'alcool bouillant et évaporation à siccité du liquide verdâtre qui s'est écoulé par le filtre. Reprenant le résidu par l'alcool chaud et soumettant à une nouvelle évaporation, on obtient la solanine pure.

Les épluchures en contiennent plus que la partie charnue. Voici, au reste, les résultats, calculés sur 500 grammes :

| | Tuberc. germ. | Tuberc. jeunes. |
|---|---------------|-----------------|
| Le tubercule entier contient en solanine. . | 0,21 | 0,16 |
| La partie charnue. | 0,16 | 0,12 |
| Les épluchures. | 0,24 | 0,18 |

Ces faits justifient l'opinion suivant laquelle les pommes de terre trop jeunes ou trop vieilles sont en général malsaines surtout pour les personnes qui en font leur nourriture principale. Les symptômes éprouvés sont ceux du choléra.

Cuites à l'eau, elles offrent moins de danger, la solanine ayant été, en majeure partie, éliminée par voie de dissolution.

Sur des mélanges réfrigérants; par M. HANAMANN (1).

— Trois séries d'expériences ont été tentées par l'auteur, pour déterminer l'influence que la nature et la quantité de substances salines peut exercer sur la température du mélange. Dans la première série, il n'opéra que sur un sel, dans la seconde sur deux sels, et dans la troisième sur trois qu'il mit en contact avec des proportions déterminées d'eau. Voici les résultats :

SÉRIE I. — Sel et eau employés par parties égales.

| | La température baisse de |
|---------------------------------------|--------------------------|
| 1. Azotate d'ammoniaque. | 25,0 |
| 2. Chlorhydrate d'ammoniaque. | 14,0 |
| 3. Chlorure de potassium. | 12,0 |
| 4. Azotate de potasse. | 10,0 |
| 5. — de soude. | 9,5 |

(1) *Polyt. Journ.*, t. CLXXIII, p. 315.

| | |
|----------------------------------|-----|
| 6. Sulfate d'ammoniaque. | 8,0 |
| 7. — de soude. | 1,5 |
| 8. — de potasse. | 4,5 |
| 9. Chlorure de sodium. | 4,0 |

SÉRIE II. — Deux sels, une demi-partie de chacun pour une partie d'eau.

| | |
|---|--------|
| 1. Sulfate de soude et azotate d'ammoniaque. | 26° C. |
| 2. Sel ammoniac et azotate d'ammoniaque. | 22 |
| 3. Chlorure de potassium et azotate d'ammoniaque. | 20 |
| 4. Azotate de potasse et sel ammoniac. | 19 |
| 5. Sulfate de soude et sel ammoniac. | 19 |
| 6. Azotate de soude et sel ammoniac. | 17 |
| 7. — et chlorure de potassium. | 11 |
| 8. Chlorure de sodium et azotate de potasse. | 10 |
| 9. Azotate d'ammoniaque et azotate de potasse. | 22 |
| 10. Sulfate de soude et azotate de potasse. | 10 |

SÉRIE III. — Trois sels pris par parties égales; la quantité d'eau employée était égale à la somme du poids des sels.

1. Sulfate de soude, azotate de potasse, azotate d'ammoniaque. de 17° à 26° C.
2. Sel ammoniac, sulfate de soude, azotate de potasse. . . de 17° à 23° »
3. Azotate de potasse, azotate de soude, azotate d'ammoniaque. de 16° à 27° »

Préparation de la naphtylamine et de ses sels; par M. BOETTGER (1). — D'après M. Boettger, les sels de naphtylamine se préparent très-facilement, d'après un procédé qui n'est qu'une modification du procédé Roussin (ce journal, t. XLVI, p. 73). On fait dissoudre à chaud la nitronaphtaline dans de l'alcool ordinaire que l'on additionne ensuite de son volume d'acide chlorhydrique et enfin d'une quantité suffisante d'étain en lames ou en grenaille; de l'hydrogène se dégage en abondance, et au bout de très-peu de temps on a une dissolution limpide, laquelle filtrée, abandonne par refroidissement, des verrues cristallines de chlorhydrate de naphtylamine. Si, au lieu d'acide chlorhydrique, on emploie de l'acide sulfurique étendu, on obtient tout aussi facilement du sulfate de naphtylamine.

Avec la dissolution concentrée de chlorhydrate de naphtylamine et l'azotite de potasse ou de soude, on a sans peine

(1) *Polyt. Notizbl.*, 1884, p. 266.

un précipité rouge, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther. Si l'on remplace cet azotite par du perchlorure de fer ou par du permanganate de potasse, il se produit, au contraire un pigment bleu, également insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool qu'il colore en violet.

Analyse de la faine; par MM. BRANDL et RAKOWIECKI (1). — En raison des propriétés toxiques de la noix du hêtre, les auteurs ont soumis ce fruit à l'analyse. A côté de l'albumine, de la fécule, de la résine, de la gomme et du sucre, ils ont trouvé de l'acide citrique, de l'acide oxalique, du tannin verdissant les sels de fer, et enfin un alcaloïde liquide : de la triméthylamine. La matière grasse se composait de stéarine et de palmitine.

Sur l'altérabilité de l'acide oxalique; par M. WITTS-TEIN (2). — **Même sujet;** par M. MOHR (3). — L'acide oxalique en dissolution s'altère d'une manière sensible à la lumière solaire, et doit par conséquent être conservé à l'ombre. Ce fait sur lequel M. Wittstein rappelle l'attention, vient d'être confirmé par MM. Pettenkofer et Mohr, et explique en même temps la sensibilité photogénique de l'oxalate de sesqui-oxyde de fer signalée, il y a quelques années, par M. Draper (4). En effet, ce sel résume en lui deux caractères qui s'ajoutent : d'une part, l'acide oxalique tend à fixer de l'oxygène, de l'autre, l'oxyde de fer est capable de céder de ce gaz. Sous l'influence de la lumière, la combustion se fait avec une telle activité, qu'il se dé-

(1) *Chem. Centralbl.* 1865, p. 144.

(2) *Zeitschr. analyt. Chem.*, t. I, p. 497.

(3) *Ibid.*, t. III, p. 8.

(4) En 1857, il s'en est servi pour mesurer l'activité chimique des rayons solaires en déterminant la quantité d'or qui a été réduit du chlorure d'or, par un mélange insolé, formé d'oxalate et de sesqui-chlorure de fer. Pareilles recherches ont été publiées en 1858 par Fowler, et depuis par M. Niepce de Saint-Victor.

M. Fowler a employé l'oxalate d'ammoniaque et le bichlorure de mercure, M. Niepce, l'acide oxalique et l'azotate d'urane (*V. Comptes rendus de l'Acad. des Sciences*, t. XLIX, p. 368).

Ces faits ont été en partie confirmés par M. Seekamp, qui reconnut que le

gage de l'acide carbonique, et qu'il se dépose des cristaux d'oxalate de protoxyde de fer.

A l'état isolé, l'acide oxalique est bien moins altérable que ne l'est la combinaison avec le sesqui-oxyde de fer; toutefois il l'est assez pour qu'une dissolution titrée d'acide oxalique perde, au bout de quelque temps de son titre, si elle n'est pas conservée à l'abri de la lumière.

M. Mohr signale encore comme devant être conservées dans l'obscurité d'autres combinaisons souvent employées dans l'analyse par liqueurs titrées.

De ce nombre : le prussiate rouge (1), puis le tartrate de cuivre alcalin ou liqueur cupro-tartrique, qui, comme on sait (ce *Journal*, T. XLIV, p. 453), donne facilement lieu à un dépôt de protoxyde de cuivre; M. Mohr soupçonne aussi l'hyposulfite de soude, comme devant être plus ou moins influencé par la lumière solaire.

J. NICKLÈS.

gaz produit est un mélange de CO^2 et de CO (*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXII, p. 115).

Rappelons à cette occasion :

Que la sensibilité photogénique de l'oxalate d'urane a été constatée par Ebelmen (mort en 1852) [*Recueil des travaux scientifiques* de M. Ebelmen t. I, p. 11] ;

Que l'emploi de l'acide oxalique, comme moyen photométrique, a été proposé par M. Millon en 1844; il se sert pour cela d'un mélange d'acide oxalique et d'acide iodique qui se met, dit-il, en rapport avec les moindres variations des rayons lumineux (*Annuaire de chim.*, 1845, p. 231);

Que la réduction de l'oxalate ferrique en oxalate ferreux et en acide carbonique a été observée il y a une quarantaine d'années par Doebereiner, qui reconnut en même temps, la propriété de l'acide oxalique insolé de réduire les chlorures d'or et de platine (*Schweigger's Journ.*, t. LXII, p. 90);

Et enfin, bien que les traités n'en aient jamais parlé, et que le fait soit tombé dans l'oubli, que cette action des rayons solaires a été reconnue longtemps avant qu'il ne fût question de photogénie, par M. Planche, dans une thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris, le 4 janvier 1815. — V. aussi ce journal, t. I, p. 62, sous le titre : *Action de la lumière sur un mélange d'oxalate d'ammoniaque et d'oxymuriate de mercure.*

J. N.

(1) Dont l'altérabilité à la lumière du soleil, a été précédemment reconnue et étudiée par MM. Vogel et Kirmeyer. (*Ce journ.*, t. XLIII, p. 248).

J. N.

*Études sur les changements de volume consécutifs à la saturation
des dissolutions alcalines par les acides ;*

Par M. Jules REGNAULD.

Dans plusieurs communications antérieures, l'auteur a décrit quelques phénomènes consécutifs au mélange des dissolutions salines et à leur diffusion dans l'eau (1).

Les premières observations ont porté sur les variations des indices de réfraction, mais des expériences complémentaires ont permis de rattacher celles-ci à des changements permanents du volume moyen des liquides mélangés. L'auteur a cité des exemples nombreux de dissolutions salines qui, mélangées deux à deux, et ne donnant lieu à la formation d'aucun sel insoluble, présentent des dilatations lorsque la nature des composés fait supposer un double échange entre les bases et les acides, et une contraction quand on peut admettre la permanence de chacun des groupes salins mis en présence. Frappé de la diminution constante de volume que subissent les dissolutions d'un sel unique mélangées avec l'eau (2), l'auteur a été conduit à penser que les dilatations et les contractions observées dans les expériences précédentes dépendent surtout de la condensation plus ou moins grande qu'éprouve l'eau associée aux substances salines. Mais l'analyse de ces faits est tellement compliquée que, pour arriver à prouver expérimentalement leur origine, il a paru nécessaire d'étudier préalablement des phénomènes plus simples et qui s'en éloignent moins en réalité qu'en apparence, ce sont ceux qui accompagnent la combinaison des bases solubles avec les acides au sein de l'eau.

La présente note contient seulement les résultats généraux de ces premières recherches, l'auteur se proposant de donner les détails des expériences dans une publication plus étendue. Les

(1) *Journal de pharm. et de chimie*, 3^e série, t. XLIII, p. 187.—t. XLIV, p. 187.

(2) *Bulletin de la Société philomathique*, t. I, p. 58, 1864.

Journ. de Pharm. et de Chim. 4^e série. T. I. (Juin 1865.)

bases sur lesquelles on a opéré sont : la *potasse*, la *soude*, la *baryte* et l'*ammoniaque*; les acides avec lesquels ces bases ont été combinées sont les suivants : acides *sulfurique*, *nitrique*, *phosphorique*, *chlorhydrique*, *acétique* et *tartrique*.

Ces divers composés ont été étendus ou dissous dans une quantité d'eau telle qu'un volume de chaque dissolution alcaline saturât exactement un volume identique de chaque acide convenablement dilué. En un mot, à la même température, deux volumes égaux des dissolutions contenaient des poids équivalents d'alcali et d'acides. Les densités à $+15^{\circ}$ de chacune des séries de liquides ayant été déterminées et les corrections faites, on a obtenu les nombres exprimant la densité des solutions alcalines et celle des solutions acides équivalentes. D'où l'on a déduit, dans l'hypothèse qu'il n'y a ni contraction, ni dilatation, les densités moyennes à $+15^{\circ}$ du mélange à volume égal de la dissolution alcaline et de la solution acide correspondante. Un volume de la solution alcaline et un volume égal de l'acide ont été ensuite mélangés, avec les précautions nécessaires pour éviter toute perte de poids par suite du dégagement de chaleur résultant de la combinaison de l'alcali avec l'acide. Le mélange étant refroidi à 15° , sa densité réelle a été déterminée à cette même température. On a dû tenir compte de la solubilité des sels formés, et comme toute cristallisation de ceux-ci aurait annulé les résultats, on a fait varier les proportions des éléments dissous, dans des expériences successives portant sur la même base, mais les couples de liquides ont constamment satisfait à la condition essentielle de se saturer à volumes égaux.

La première colonne du tableau (I) contient les densités d des solutions alcalines et celles d' des solutions acides équivalentes. Dans la seconde colonne sont les valeurs de $\delta = \frac{d + d'}{2}$ densités moyennes hypothétiques; dans la troisième on a inscrit les densités réelles d'' des solutions mélangées à volumes égaux, c'est-à-dire après la formation du sel neutre correspondant à chaque groupe.

Tableau (I).

| Solutions équivalentes. Alcalis. — Acides. | Densités à + 15°. | Densités moyen. à + 15°. $\delta = \frac{d + d'}{2}$ | Densités réelles du mélange + 15°. |
|---|----------------------|--|---|
| Potasse. | $d = 1,0638$ | $\delta = 1,0526$ | $d'' = 1,0440$ |
| Acide sulfurique. . . . | $d' = 1,0415$ | | |
| Potasse. | $d = 1,3023$ | $\delta = 1,2100$ | $d'' = 1,1702$ |
| Acide chlorhydrique. . | $d' = 1,1178$ | | |
| Potasse. | $d = 1,1525$ | $\delta = 1,0905$ | $d'' = 1,0769$ |
| Acide acétique. | $d' = 1,0286$ | | |
| Potasse. | $d = 1,1527$ | $\delta = 1,1204$ | $d'' = 1,1090$ |
| Acide tartrique. | $d' = 1,0881$ | | |
| Soude. | $d = 1,0765$ | $\delta = 1,0082$ | $d'' = 1,0570$ |
| Acide sulfurique. . . . | $d' = 1,0599$ | | |
| Soude. | $d = 1,1751$ | $\delta = 1,1788$ | $d'' = 1,1361$ |
| Acide nitrique. | $d' = 1,1825$ | | |
| Soude. | $d = 1,0771$ | $\delta = 1,0894$ | $d'' = 1,0626$ |
| Acide phosphorique. . | $d' = 1,1017$ | | |
| Soude. | $d = 1,2471$ | $\delta = 1,1833$ | $d'' = 1,1308$ |
| Acide chlorhydrique. . | $d' = 1,1195$ | | |
| Soude. | $d = 1,1758$ | $\delta = 1,1195$ | $d'' = 1,1151$ |
| Acide tartrique. | $d' = 1,0635$ | | |
| Baryte. | $d = 1,0260$ | $\delta = 1,0187$ | $d'' = 1,0150$ |
| Acide nitrique. | $d' = 1,0114$ | | |
| Baryte. | $d = 1,0247$ | $\delta = 1,0153$ | $d'' = 1,0118$ |
| Acide chlorhydrique. . | $d' = 1,0059$ | | |
| Baryte. | $d = 1,0256$ | $\delta = 1,0156$ | $d'' = 1,0145$ |
| Acide acétique. | $d' = 1,0057$ | | |

La comparaison des nombres inscrits dans le tableau (I) montre que, quels que soient la nature des acides que l'on combine à la potasse, à la soude et à la baryte, et l'état de dilution des dissolutions, les densités réelles des mélanges sont constamment inférieures aux densités hypothétiques calculées pour une même température. La troisième colonne du tableau (II) indique la valeur $\delta - d''$ de ces différences. La quatrième colonne du même tableau renferme les nombres qui expriment la dilatation

subie par l'unité de volume de chacun des mélanges. $V = \frac{1}{\delta}$ étant le volume hypothétique de 1 gramme de l'un des mélanges, et $V' = \frac{1}{d''}$ son volume réel, on a pour la dilatation :

$$\frac{V' - V}{V} = \frac{\delta}{d''} - 1.$$

Tableau (II).

| Solutions mixtes (1 équiv. alcali + 1 équiv. acide.) | | Densités calcul. $\delta + 15^\circ$. | Densités réelles. $d'' + 15^\circ$ | Diffé- rences. $\delta - d''$. | Dilata- tions. $\frac{\delta}{d''} - 1$. |
|---|------------------------------|--|--|---------------------------------------|---|
| Potasse. | + Acide sulfurique. | 1,0526 | 1,0440 | 0,0086 | 0,0082 |
| Id. | + Acide chlorhydrique. . . . | 1,2100 | 1,1702 | 0,0398 | 0,0340 |
| Id. | + Acide acétique. | 1,0905 | 1,0769 | 0,0136 | 0,0126 |
| Id. | + Acide tartrique. | 1,1204 | 1,1090 | 0,0114 | 0,0102 |
| Soude. | + Acide sulfurique. | 1,0682 | 1,0570 | 0,0112 | 0,0105 |
| Id. | + Acide nitrique. | 1,1788 | 1,1361 | 0,0427 | 0,0375 |
| Id. | + Acide phosphorique. . . . | 1,0894 | 1,0826 | 0,0068 | 0,0062 |
| Id. | + Acide chlorhydrique. . . . | 1,1833 | 1,1306 | 0,0527 | 0,0466 |
| Id. | + Acide tartrique. | 1,1195 | 1,1151 | 0,0044 | 0,0039 |
| Baryte | + Acide nitrique. | 1,0187 | 1,0150 | 0,0037 | 0,0036 |
| Id. | + Acide chlorhydrique. . . . | 1,0153 | 1,0113 | 0,0040 | 0,0039 |
| Id. | + Acide acétique. | 1,0156 | 1,0145 | 0,0011 | 0,0010 |

Ainsi, lors de la combinaison des alcalis hydratés et dissous avec les acides, il se manifeste une augmentation permanente du volume moyen. Ce phénomène paraît singulier quand on réfléchit à l'énergie des affinités satisfaites et au dégagement de chaleur qui en est la conséquence; mais avant de chercher quelle en est la cause, il importe de montrer que les choses se passent d'une façon toute différente pendant la saturation des solutions aqueuses d'ammoniaque. Le tableau (III), dans lequel on a conservé les mêmes notations que précédemment, résume les expériences relatives à la combinaison de l'ammoniaque avec les acides.

Tableau (III).

| Solutions équivalentes | Densités | Densités moyen. à $+ 15^\circ$. $\delta = \frac{d + d'}{2}$ | Densités réelles du mélange à $+ 15^\circ$. |
|--------------------------|------------------|--|---|
| Ammoniaque. — Acides. | à $+ 15^\circ$. | | |
| Ammoniaque. | $d = 0,9558$ | $\delta = 1,0743$ | $d'' = 1,1117$ |
| Acide sulfurique. . . . | $d' = 1,1929$ | | |
| Ammoniaque. | $d = 0,9558$ | $\delta = 1,0057$ | $d'' = 1,0248$ |
| Acide chlorhydrique. . | $d' = 1,0556$ | | |
| Ammoniaque. | $d = 0,9558$ | $\delta = 1,1017$ | $d'' = 1,1261$ |
| Acide nitrique. | $d' = 1,2476$ | | |
| Ammoniaque. | $d = 0,9558$ | $\delta = 1,0739$ | $d'' = 1,1218$ |
| Acide tartrique. | $d' = 1,1920$ | | |
| Ammoniaque. | $d = 0,9558$ | $\delta = 1,0032$ | $d'' = 1,0500$ |
| Acide acétique. | $d' = 1,0507$ | | |

La combinaison de l'ammoniaque avec les acides s'accomplit

donc au sein de l'eau en donnant lieu à une contraction. Les différences $d'' - \delta$ entre les densités réelles et les densités calculées sont notées à la troisième colonne du tableau (IV), et les

contractions : $\frac{V - V'}{V} = 1 - \frac{\delta}{d''}$ à la quatrième.

Tableau (IV).

| Solutions mixtes | | Densités calculées. | Densités réelles. | Diffé- rences. | Contrac- tions. |
|---|-----------------------|------------------------|----------------------|-------------------|------------------------------|
| Ammoniaque 1 éq. + Acide 1 éq.) à + 15° | | δ . | d'' . | $d'' - \delta$. | $+ 1 - \frac{\delta}{d''}$. |
| Ammoniaque. | + Acide sulfurique. . | 1,0743 | 1,1117 | 0,0374 | 0,0337 |
| — | + Acide chlorhydr. . | 1,0057 | 1,0248 | 0,0191 | 0,0187 |
| — | + Acide nitrique. . . | 1,1017 | 1,1261 | 0,0244 | 0,0217 |
| — | + Acide tartrique. . | 1,0739 | 1,1218 | 0,0479 | 0,0427 |
| — | + Acide acétique. . . | 1,0032 | 1,0500 | 0,0468 | 0,0446 |

On voit que, tandis que les dissolutions aqueuses des hydrates alcalins augmentent de volume lorsqu'on les sature par divers acides plus ou moins dilués, la solution aqueuse d'ammoniaque, dans les mêmes circonstances, subit une diminution de volume.

On peut essayer d'expliquer la dilatation dans le cas des hydrates alcalins, en s'appuyant sur les considérations suivantes. Les hydrates de potasse, de soude et de baryte sont assimilés depuis longtemps à de véritables sels, et la production de ces sels donne lieu à un dégagement de chaleur et à une contraction. L'auteur a constaté que, dans ces hydrates, l'affinité de l'oxyde MO pour l'eau n'est pas épuisée et qu'elle se manifeste, lors de leur mélange avec ce liquide, non-seulement par une élévation de température, mais encore par une contraction; ce qui, du reste, s'observe également pour les acides. Il est donc permis d'attribuer l'augmentation de volume qui suit la combinaison des alcalis et des acides dilués : 1° à la double décomposition en vertu de laquelle l'eau cesse de jouer le rôle d'acide dans l'hydrate alcalin et celui de base dans l'acide; 2° à ce que l'affinité du sel formé pour l'eau est inférieure à celle de chacun des groupes primitifs qui ont concouru à sa production.

Ces deux causes offrent entre elles une étroite connexion et se rattachent peut-être au même phénomène originel. Il est permis, toutefois, de les envisager isolément, car la première seule suffit pour déterminer le sens de la variation de volume, si la con-

dépensation subie par les éléments du sel au moment de leur combinaison est moindre que la dilatation consécutive à la mise en liberté de ceux de l'eau par le fait du double échange.

Quant à l'ammoniaque Az H^3 , malgré sa grande solubilité dans l'eau, elle ne paraît pas contracter de combinaison stable avec les éléments de cette dernière. Sans rien décider sur l'existence d'un hydrate d'oxyde d'ammonium, on peut dire que la solution d'ammoniaque mise en présence des acides se comporte comme si les éléments du gaz Az H^3 simplement dissous dans l'eau quittaient cette dernière pour se fixer sur les éléments de l'acide, en vertu d'une affinité puissante. La contraction constatée dans la formation des sels ammoniacaux ne serait pas compensée comme dans le cas des hydrates d'oxydes par le dégagement d'eau dû à la double décomposition.

En résumé, les expériences précédentes établissent que les solutions aqueuses des hydrates alcalins et la solution d'ammoniaque donnent lieu, en se combinant aux acides dilués, à deux phénomènes inverses : une dilatation pour les premières, une contraction pour la seconde. Depuis que cette note est rédigée, l'auteur a pu constater que l'oxyde de thallium (TlO) hydraté et dissous se comporte de la même façon que les hydrates d'oxydes alcalins,

| | |
|--|-----------------------------------|
| Oxyde de thallium (TlO) solution saturée à $+ 15^\circ$ | $d = 1,0222$ |
| Acide nitrique (solution équivalente). | $d' = 1,0076$ |
| Densité calculée. | $\delta = 1,0204$ |
| Densité réelle. | $d'' = 1,0177$ |
| Dilatation. | $\frac{\delta}{d''} - 1 = 0,0026$ |

De plus, grâce à l'obligeance de M. Friedel, il a expérimenté sur une solution aqueuse d'éthylamine. Voici les résultats qu'elle a fournis :

| | |
|---|-----------------------------------|
| Ethylamine ($\text{As C}^2\text{H}^7$) (solution concentrée). | $d = 0,9583$ |
| Acide chlorhydrique (solution équivalente). | $d' = 1,0646$ |
| Densité calculée. | $\delta = 1,0110$ |
| Densité réelle. | $d'' = 1,0154$ |
| Contraction. | $1 - \frac{\delta}{d''} = 0,0035$ |

La première ammoniaque composée $\left(\text{Az} \begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right)$ découverte

par M. Wurtz donne donc lieu, lors de la saturation de sa dissolution aqueuse par un acide, au même phénomène que l'ammoniaque type (Az H^3), c'est-à-dire à une contraction. L'auteur se propose d'examiner à un point de vue identique l'hydrate d'oxyde de tétrethylammonium de M. Hoffman. Il est permis de supposer que les propriétés physiques de sa solution ajouteront une analogie de plus à celles qui existent déjà, sous le rapport chimique, entre ce composé remarquable et les hydrates alcalins.

Recherches sur le phosphore noir,

Par M. BLONDLOT.

Le phosphore est, de tous les corps simples, un de ceux qui présentent les modifications allotropiques les plus remarquables. Pour ne parler que du phosphore cristallisable, il peut être blanc, jaune ou noir. J'ai cherché dans quelles circonstances se produisent ces trois variétés, mais particulièrement la dernière, dont l'existence est considérée aujourd'hui comme problématique par un certain nombre de chimistes.

On sait que le phosphore noir a été découvert par Thénard, en refroidissant subitement, après l'avoir fondu, du phosphore qui avait été purifié par un plus ou moins grand nombre de distillations successives. Toutefois, faute de renseignements précis sur la manière d'opérer, on ne l'a obtenu depuis, pour ainsi dire, qu'accidentellement, de sorte que peu de personnes ont été à même de le voir. Après des tentatives multipliées, je suis enfin parvenu à retrouver le secret de sa préparation et à confirmer, du moins en partie, les assertions de l'illustre chimiste qui l'a obtenu le premier.

Il résulte des expériences que j'ai entreprises que la couleur du phosphore tient réellement à deux causes, savoir : le degré de pureté auquel on l'a amené par la distillation, et, d'autre part, à la manière dont s'est effectué le refroidissement après qu'il est passé à l'état liquide. Nous allons examiner la question successivement sous chacun de ces rapports.

Je commencerai par donner quelques détails pratiques sur la

manière de distiller le phosphore, opération plus délicate que dangereuse, quand elle est exécutée avec prudence. Dans le cours de mes recherches, j'ai accompli sans accidents plus de cinquante de ces distillations, en opérant, chaque fois, sur environ 20 grammes de matière. Je distille au bain de sable, dans un courant d'hydrogène, et je reçois le produit dans de l'eau à 70 degrés. Je me sers, à cet effet, d'une petite cornue tubulée plongée à moitié dans le sable, lequel est lui-même renfermé dans une boîte en tôle cylindrique et à fond plat, la même que j'ai décrite et figurée dans mon mémoire sur la purification de l'acide sulfurique (1). Cette disposition offre ici le double avantage de fournir à la cornue une sorte de carapace qui la protège contre les chocs et les coups d'air froid, et de mettre en même temps l'opérateur à l'abri des projections en cas de rupture. La tubulure de la cornue donne passage à un tube recourbé qui, à l'aide d'une virole en caoutchouc, se raccorde avec un appareil à hydrogène; tandis que son col s'adapte, au moyen d'un bouchon, dans celui d'un ballon à moitié plein d'eau distillée. Celui-ci repose au fond d'une grande capsule remplie d'eau et posée sur un réchaud. Du ballon part un tube recourbé qui aboutit dans une cuvette de manière à permettre de recueillir dans des éprouvettes les gaz qui se dégagent.

Quand tout l'air de l'appareil est expulsé, ce que l'on reconnaît à ce que l'hydrogène brûle lentement et sans détonation, je place des charbons incandescents d'abord sous la capsule et ensuite entre les parois du bain de sable et celles du fourneau, sur la grille duquel il repose directement. Au bout d'un quart d'heure environ, le phosphore commence à distiller sous forme de gouttelettes perlées qui se réunissent au fond de l'eau. On est averti que l'opération est terminée quand le dégagement de l'hydrogène dans la cuvette se ralentit tout à coup, ce qui tient au vide produit par la condensation des dernières vapeurs phosphorées. Il faut alors activer le dégagement du gaz pour éviter la rentrée de l'air.

Quand, après refroidissement complet, l'appareil est démonté, on trouve généralement au fond de la cornue une quan-

(1) Voir le *Journal de pharm.*, t. XLVI, p. 252.

tité plus ou moins grande de phosphore rouge ou amorphe ; ce qui peut paraître assez étrange, puisque, au dire des auteurs, ce phosphore repasse à l'état de phosphore ordinaire vers 260 degrés, et que la distillation de celui-ci a exigé 290 degrés, lesquels ont dû même être dépassés après sa disparition. Quoi qu'il en soit, la formation, puis l'élimination de ce phosphore amorphe paraît jouer le principal rôle dans la modification du phosphore dont nous nous occupons. En effet, nous verrons plus loin que, pour obtenir du phosphore noir, il faut d'abord obtenir du phosphore blanc, demi-transparent. Or, ce dernier que, l'on considère généralement, à tort ou à raison, comme le phosphore normal, est assez rare dans le commerce, et encore celui que l'on y trouve accidentellement est-il loin de présenter la blancheur requise. En réalité, le phosphore de nos laboratoires est jaune et plus ou moins opaque. On admet que pour le blanchir il suffit de le distiller. D'après ce que j'ai constaté, cela n'est vrai qu'à une condition : c'est que la teinte jaune qui lui est habituelle ait fait place à la teinte rouge par suite de la formation d'une quantité plus ou moins grande de phosphore amorphe. Si alors on le soumet à la distillation, celui-ci reste fixe, et il passe un phosphore manifestement plus blanc qu'auparavant. Trois ou quatre opérations semblables suffisent ordinairement pour amener le résultat désiré ; tandis que, dans le cas contraire, on n'y arrive qu'après un nombre de distillations d'autant plus grand que, dans l'intervalle des opérations, le phosphore a été mieux préservé de la lumière, qui a, comme l'on sait, la propriété de le faire passer au rouge. C'est ce qui explique pourquoi Thénard réussissait quelquefois à purifier son phosphore en deux ou trois opérations, quand, d'autres fois, il lui en fallait huit ou dix. D'après cette remarque, lorsque j'ai distillé du phosphore, je le fonds dans des tubes de verre qui, en le préservant du contact de l'eau, l'empêchent de se couvrir d'une couche opaque d'hydrate, et je le laisse exposé à la lumière avant de le soumettre à une nouvelle distillation. Si je veux le conserver blanc et transparent, je m'abstiens de le distiller de nouveau quand il ne présente plus qu'une légère teinte ambrée, et après l'avoir refondu dans des tubes, je le laisse se refroidir lentement à l'abri de la lumière.

Les faits qui précèdent démontrent comment le phosphore passe du jaune au blanc. Il s'agit maintenant de déterminer comment de blanc, il devient noir. Or, cette seconde métamorphose, beaucoup plus étrange que la première, est exclusivement l'effet du mode de refroidissement.

Nous savons que Thénard faisait passer son phosphore au noir en le refroidissant le plus rapidement possible, après l'avoir fondu. A cet effet, il l'introduisait dans de petits tubes en verre mince préalablement remplis d'eau; puis, après l'avoir chauffé vers 60 degrés environ, il plongeait les tubes dans de l'eau très-froide. Ainsi traité, le phosphore devenait subitement noir en se solidifiant. Venait-on à le chauffer de nouveau, il redevenait incolore en reprenant l'état liquide, pour repasser au noir par le même refroidissement subit, et ce indéfiniment. Si, au contraire, après avoir fondu le phosphore, on retirait le petit tube du bain-marie, de manière à le laisser refroidir lentement dans l'air, le phosphore restait incolore. Le même résultat avait encore lieu si, après avoir fondu le phosphore dans un gros tube, on l'immergeait subitement dans de l'eau froide; parce que, évidemment, les couches les plus intérieures du cylindre n'avaient pu alors éprouver un changement de température assez brusque.

Tous ces faits avaient paru inexplicables à l'illustre chimiste qui en a fait la découverte. La plupart des auteurs qui, depuis, les ont relatés dans leurs écrits, ont eu pouvoir admettre que la couleur noire est ici le résultat d'une espèce de trempage. Or, je vais démontrer qu'il n'en est rien, et que si, à la vérité, on peut quelquefois faire passer au noir plus ou moins foncé le phosphore fondu, par un refroidissement subit, ce même résultat s'obtient bien plus complètement et bien plus sûrement encore en le soumettant, au contraire, à un refroidissement très-lent.

Ayant distillé du phosphore un certain nombre de fois, avec la précaution indiquée ci-dessus, j'avais fini par obtenir dans le récipient un produit qui ne conservait plus qu'une très-légère teinte jaunâtre, que, chose remarquable, il perdait complètement à mesure que l'eau se refroidissait; de sorte qu'après sa solidification, il formait au fond du ballon une sorte de culot

du plus beau blanc. C'était le soir, et lorsque je quittai le laboratoire, l'eau du bain-marie avait repris la température ambiante d'environ 15 degrés. Dans la nuit elle dut descendre à 5 ou 6 degrés. Or, le lendemain matin, quelle ne fut pas ma surprise en constatant que la belle couleur blanche de mon phosphore avait fait place à une belle couleur noire. Le fait est constant, et je l'ai reproduit depuis un grand nombre de fois dans les mêmes conditions.

On remarquera que ce qu'il y a de plus étrange dans cette métamorphose, c'est qu'elle s'effectue dans un corps à l'état solide; tandis que, quand le phosphore devient noir par le trempage subit, il est encore liquide; ce qui comporte une certaine mobilité entre ses molécules. Ce qui augmente encore la surprise, c'est que le changement de couleur de ce nouveau caméléon a lieu instantanément. J'ai pu constater le fait de la manière suivante. Du phosphore encore contenu dans le ballon où il avait été reçu pendant la distillation, était descendu à 12 degrés depuis plus d'une heure, tout en conservant sa blancheur, lorsque je m'avisai de plonger le vase dans de l'eau à 5 ou 6 degrés; or, en une seconde, il passa du blanc au noir, malgré la faible différence de température. J'ai répété depuis cette expérience, due au hasard, avec un plein succès.

En définitive, il résulte de ce qui précède, que contrairement à l'opinion généralement admise, c'est surtout à la faveur d'un refroidissement très-lent, que les molécules du phosphore se disposent le mieux à éprouver l'arrangement moléculaire, d'où résulte la couleur noire; aussi est-ce en me basant sur ce principe, que je suis parvenu à obtenir très-facilement cette modification allotropique. Il me suffit pour cela de distiller le phosphore ordinaire, préalablement insolé, un nombre de fois suffisant pour que, abandonné à un refroidissement très-lent dans l'eau du bain-marie, il prenne spontanément cette couleur, à quelques degrés au-dessus de 0.

Une fois devenu noir, le phosphore peut être refondu impunément; liquide, il perd sa couleur, mais il la reprend, après solidification, par un refroidissement très-lent. Du reste, il conserve toutes les propriétés caractéristiques du phosphore ordinaire. Placé dans l'eau, il se recouvre promptement d'une

couche d'hydrate blanc. Exposé à la lumière, il vire au brun-rougeâtre. Si alors on le refroidit lentement après l'avoir fondu, une partie seulement passe au noir-grisâtre; l'autre, restée blanchâtre, est parsemée de points rouges. Après avoir subi ces altérations, le phosphore redevient aussi noir qu'auparavant, si on le soumet à une seule distillation, où il laisse du phosphore rouge.

Telles sont les circonstances dans lesquelles se produisent les trois variétés de phosphore cristallisable. Après cet exposé, on peut se demander quelle est véritablement la couleur du phosphore normal. Serait-ce le jaune, qui est sans contredit le plus commun et qui passe intégralement à la distillation? Serait-ce le blanc, qu'on considère généralement comme le plus pur, mais qui est si peu stable, qu'il devient spontanément noir dès qu'il a acquis toute sa perfection? Serait-ce enfin le noir, qui constitue le dernier terme des métamorphoses dont il s'agit, qui présente plus de stabilité, et peut être ramené très-facilement à son état primitif lorsqu'il a été modifié? Quelque paradoxale que cette dernière supposition puisse paraître, je terminerai en rapportant à son appui un fait que j'ai eu l'occasion d'observer. C'est qu'il arrive quelquefois au vieux phosphore abandonné à la lumière diffuse, d'éprouver une remarquable transmutation par suite de laquelle, tandis qu'il se recouvre à la surface d'une couche plus ou moins épaisse de phosphore, rouge, il passe complètement au noir dans l'intérieur. Je possède un curieux échantillon de cette métamorphose, qui semblerait indiquer que, par la formation lente du phosphore amorphe, la portion restée cristallisable a dû blanchir d'abord, puis devenir noire, comme dans nos opérations, à cela près que le phosphore rouge, au lieu d'être éliminé par des distillations successives, l'a été ici spontanément, en vertu de la tendance qu'éprouve le phosphore normal à s'épurer en devenant noir, par un groupement moléculaire qui n'est pas sans analogie avec la cristallisation.

Note sur la falsification du séné par les feuilles de la Globulaire-turbith;

Par M. Fr. LACROIX, pharmacien de 1^{re} classe à Mâcon.

On a plusieurs fois, dans un but de fraude, introduit dans le séné des substances plus ou moins purgatives, telles, entre autres, que les feuilles de baguenaudier (*colutea arborescens* L.), de la famille des papillonacées. En Égypte même, on mêle quelquefois au séné les feuilles de *tephrosia appollinea*, de la même famille; mais une coutume bien plus préjudiciable et constante se pratique encore en Égypte, c'est celle d'ajouter au séné dit *de la palte* un cinquième environ de feuilles d'arguel (*cynanchum arguel*), de la famille des asclépiadées; feuilles dont les propriétés drastiques se traduisent par des coliques et autres accidents suites de l'irritation communiquée aux intestins. Les pharmaciens doivent donc priver exactement le séné de la palte des feuilles d'arguel qu'il peut contenir.

On a aussi mélangé quelquefois avec le séné des feuilles de redoul (*coriaria myrtifolia*), dont l'usage a toujours été suivi de graves accidents. On trouve exposés dans les ouvrages spéciaux, les moyens de constater cette fraude que je n'ai pas été à même d'observer.

Mais ayant eu besoin, dans un but de recherche, de me procurer des feuilles de baguenaudier, j'en ai demandé à un droguiste d'une ville voisine qui m'envoya un produit inconnu. Je m'adressai à plusieurs autres; toujours la même substance me fut envoyée.

Les feuilles de baguenaudier, bien différentes par leur forme de celles du *cassia acutifolia*, ne pourraient être confondues qu'avec les feuilles du *cassia obovata*; mais elles sont plutôt elliptiques qu'obovées, n'étant pas rétrécies à la base; elles sont aussi plus minces et ne sont pas pourvues, au fond de l'échancrure terminale, de la petite pointe présentée par le séné obové; enfin, les feuilles de baguenaudier possèdent une saveur amère très-désagréable.

Quant aux feuilles que j'ai reçues comme étant celles du baguenaudier, j'ai pensé d'abord qu'elles pouvaient appartenir au garou ou *daphne gnidium*, qui porte dans le midi de la France le nom de *coquenaudier*, et qu'une confusion de nom avait pu causer celle des feuilles. Mais les feuilles de garou sont *lancéolées-aiguës, très-étroites* et presque *linéaires*; tandis que celles reçues sont *spatulées*, c'est-à-dire qu'elles sont atténuées en pointe par le bas, très-élargies au delà de la moitié de leur longueur, arrondies à l'extrémité, mais toujours terminées par une petite pointe courte et piquante. D'un autre côté, elles sont brunâtres, épaisses, fermes, dures au toucher, tandis que les folioles du baguenaudier sont vertes, très-minces, et douces au toucher.

Trouvant en effet parmi les feuilles inconnues quelques capitules globuleux entourés de bractées, il m'a été facile de connaître que j'avais sous les yeux la *Globulaire turbith* (*Globularia alypum* L.), de la petite famille des globulariées.

« On a attribué anciennement à cette plante des propriétés dangereuses, ce qui lui avait fait donner le nom de *frutex terribilis*; mais il a été reconnu, surtout par Loiseleur-Deslongchamps, que ses feuilles formaient un purgatif plus doux que le séné, moins désagréable, et qu'elles pouvaient lui être substituées à double dose. Elles ont cependant une saveur âcre, très-amère; mais elles sont privées d'odeur nauséuse, et forment avec l'eau un infusé transparent, légèrement verdâtre (GUIBOURT, *Histoire naturelle des drogues simples*, t. II, p. 421). »

J'explique la substitution des feuilles de globulaire à celles de baguenaudier, pour la falsification du séné, par la raison déjà indiquée plus haut que par leur forme, les feuilles de baguenaudier ne peuvent être confondues avec celles du séné palte, qui est la sorte la plus estimée; tandis que, comparative-ment, la feuille de globulaire se rapproche davantage du séné palte. Je n'en conclus pas moins que ni les unes ni les autres ne doivent être mélangées au séné, ou ne doivent lui être substituées.

Sur la culture de l'opium dans la Haute-Égypte.

Lettre adressée à M. le Président de la Société de pharmacie de Paris.

MONSIEUR LE PRÉSIDENT,

Venu à Paris en mission de la part du gouvernement égyptien pour faire choix d'une importante collection d'instruments scientifiques destinés aux écoles militaires d'Égypte, j'ai eu l'honneur, comme membre de la Société impériale d'acclimatation de France, de rendre compte à cette Société des résultats obtenus de diverses cultures pendant une période de deux années au jardin d'acclimatation du Caire dont la direction m'a été confiée. Parmi les résultats que j'ai signalés figure une note relative à l'amélioration de l'opium égyptien et qui est de nature à intéresser plus particulièrement la Société de pharmacie.

La question de la production de l'opium en Égypte touche à la fois aux intérêts de la science, du commerce et de l'humanité.

Tout le monde sait que ce produit récolté dans la Haute-Égypte, qui sous le nom d'*opium thébain*, avait autrefois une certaine célébrité, est loin de jouir aujourd'hui de la même faveur commerciale que les opiums de Smyrne ou de Constantinople et que ceux de France où l'industrie de la production de l'opium est aujourd'hui acquise grâce aux persévérants efforts de M. le professeur Aubergier.

L'état d'infériorité de l'opium d'Égypte tient, non point à la variété du pavot qui le produit, mais bien à des causes dont les producteurs ne se rendent pas assez compte. Ainsi, en premier lieu, des arrosements qui se renouvellent trop fréquemment, rendent les sucres de la plante trop aqueux et par conséquent leurs principes médicamenteux trop délayés. Ensuite les incisions pratiquées aux capsules à une époque trop peu avancée de la maturité, ainsi qu'on le fait dans le but d'obtenir un produit plus abondant, constituent encore une cause qui rend l'élaboration des sucs incomplète. L'opium obtenu dans ces conditions ne

contient pas plus de 3 à 4 pour 100 de morphine, et encore faut-il qu'il soit vierge de toute adultération, ce qui n'est point le cas le plus fréquent.

Chargé comme pharmacien-inspecteur auprès du gouvernement, et comme professeur de chimie à l'École de Médecine, de titrer les différents opiums avant leur admission dans les magasins de la pharmacie centrale des hôpitaux, j'ai pu me convaincre par de nombreux essais que la plupart des opiums apportés de la Haute-Égypte ne contenaient presque pas de morphine ou en contenaient de si faibles proportions qu'il était impossible de les accepter pour l'usage médical. Dans cet état de pénurie, il nous a fallu bien des fois faire venir de France de l'opium à titre déterminé en morphine, afin que les médicaments opiacés, journellement employés, pussent répondre à la juste attente des malades et des médecins. Dans cet état de choses ma qualité de directeur du jardin d'acclimatation m'imposait l'obligation d'étudier à fond la question de la production de l'opium en déterminant les conditions les plus favorables à l'obtention d'un produit occupant le premier rang dans la matière médicale quand il contient la somme normale des principes actifs qui constituent sa valeur thérapeutique.

Pour atteindre le but important de la production d'un opium type, j'ai fait semer pendant le mois de décembre de l'année 1862 de la graine de pavot à fleurs blanches de la Haute-Égypte dans un carré spécial, préalablement bien préparé à l'aide d'engrais de ferme et d'arrosements suffisants.

Les pavots ont promptement levé et ont parcouru toutes les phases de la végétation dans les meilleures conditions. Au commencement d'avril 1863, les capsules étant presque arrivées à maturité, nous les avons incisées, et en avons recueilli un suc laiteux, un peu rosé et consistant qui s'est bientôt concrété en prenant une couleur d'un brun foncé. C'était là notre première récolte d'opium dont il était intéressant de connaître la teneur en morphine, ce à quoi je suis parvenu en employant le procédé Guillermond modifié qui est prompt, facile à exécuter et qui satisfait bien à toutes les conditions d'un dosage exact. J'ai ainsi trouvé dans cet opium 10 pour 100 de morphine présentant bien les caractères qui lui sont propres : petites aiguilles pris-

matiques à quatre pans, insolubles dans l'eau et dans l'éther, solubles dans l'alcool, rougissant par l'acide azotique et bleuisant par le sesquichlorure de fer.

Voilà donc un opium pouvant thérapeutiquement et commercialement entrer en concurrence avec les meilleurs opiums connus, et acquérir par conséquent une valeur bien supérieure à celle des opiums récoltés jusqu'à présent dans la Haute-Égypte.

Le premier résultat a été assez encourageant pour que S. A. le vice-roi m'ait donné l'ordre de reprendre l'année suivante mes essais de culture sur une plus grande échelle. Ce sont encore les résultats obtenus la seconde année que je me fais un devoir de soumettre au jugement éclairé de la Société.

Des graines provenant de notre première récolte ont été semées de la même manière que l'année précédente. A l'époque de la floraison j'ai remarqué quelques pieds de pavot dont les fleurs étaient violettes, indice sans doute de quelque modification que la plante avait subie dans sa constitution, et qu'il était intéressant de traiter à part afin de m'assurer s'il n'y aurait pas quelque différence entre l'opium fourni par cette variété et celui provenant du pavot à fleurs blanches.

C'est ce que j'ai fait en recueillant isolément les deux sortes d'opium dans les premiers moments de la maturité des capsules.

Les caractères physiques et chimiques des deux produits étaient identiquement les mêmes, et étaient ceux que présentent toujours les bons opiums officinaux. Je me suis empressé de titrer comparativement les deux sortes, et le résultat de mon travail a été le suivant : l'opium du pavot à fleurs blanches m'a donné 10,40 pour 100 de morphine pure, et celui du pavot à fleurs violettes m'a donné 12,20 pour 100 de morphine également dans un grand état de pureté constaté par les caractères déjà signalés.

La richesse de l'opium obtenu la première année me donnait l'espérance de pouvoir réhabiliter l'opium égyptien en lui rendant son ancienne célébrité. Aujourd'hui, en présence des résultats obtenus l'an dernier et qui sont supérieurs aux précédents, cette espérance est devenue une certitude, car ce rendement de

12,20 pour 100 en morphine provenant d'un opium fourni par une variété de pavot indigène, est un fait qui a une grande importance au point de vue de la production de l'opium qui acquiert ainsi de prime abord une valeur équivalente sinon supérieure à celle des opiums de l'Asie Mineure.

De tout ce qui précède il résulte que l'obtention en Égypte d'un opium au titre indiqué, réalise la solution d'un problème important, car il touche à des intérêts de premier ordre.

J'ose espérer que la Société de pharmacie de Paris qui compte dans ses rangs tant d'hommes éminents dévoués à l'humanité et au progrès, voudra bien accueillir avec bienveillance cette communication qui pourra l'édifier sur la nature et l'importance des questions à résoudre dans un établissement comme celui que j'ai la mission d'organiser et de diriger.

J'aurai l'honneur de lui adresser plus tard d'autres communications se rattachant à l'introduction des plantes médicinales les plus importantes et aux divers produits qu'elles fournissent à la thérapeutique.

Si la Société de pharmacie voulait bien me porter comme candidat au titre de membre correspondant, je m'en estimerais très-honoré et lui en serais fort reconnaissant.

Veuillez agréer, monsieur le Président, l'expression de ma respectueuse considération.

GASTINEL,

Pharmacien inspecteur, professeur de physique
et de chimie à l'École de Médecine et à
l'École d'état-major, directeur du jardin
d'acclimatation au Caire (Égypte).

Sur un nouveau sparadrap à la gomme et à la glycérine ;

Par M. le Dr Fort, médecin-consultant aux eaux de Cauterets.

Je propose ici l'usage d'une toile agglutinative, ayant tous les avantages du sparadrap et du taffetas d'Angleterre, et dépourvue de tous les inconvénients qui se rattachent à ces deux moyens de contention.

Je reconnais les qualités du sparadrap de diachylon gommé,

et celles du taffetas anglais; mais on est forcé d'avouer que le premier exhale une odeur résineuse assez désagréable pour certaines personnes, et que, lorsqu'il reste en place pendant plusieurs jours, les bords de la toile se salissent, irritent la peau, et peuvent provoquer le développement d'érysipèles. Un autre inconvénient dépend de la substance emplastique même qui compose le sparadrap; pendant l'hiver il devient cassant et d'une application difficile, à moins qu'on n'ait du feu sous la main, ce dont on peut manquer dans les cas d'accidents, par exemple.

Le taffetas anglais est formé d'une substance soluble dans l'eau, mais qui exige un certain temps pour être ramollie (l'ichthyocolle). Si elle n'est pas suffisamment ramollie, elle n'adhère point à la peau, et il n'est pas possible de faire prendre un fragment de taffetas anglais simplement humecté de salive. Si la substance gélatineuse qui recouvre ce taffetas est fortement ramollie, elle est très-adhérente, mais en se desséchant le taffetas se racornit et plisse la peau des malades.

Au mois d'avril 1863, j'ai pratiqué avec succès une opération de cataracte à Cauterets (Hautes-Pyrénées). Je connaissais les inconvénients que je viens de signaler, et qui suivent l'emploi du taffetas anglais, sans compter la douleur, et peut-être la phlegmasie oculaire que peut développer cette rétraction de la toile gélatineuse.

J'imaginai alors un taffetas de ma composition et je fus très-heureux dans les résultats. Je fis préparer ce taffetas à la pharmacie de M. Duserne, à Bagnères-de-Bigorre.

| | |
|--------------------------------|---------|
| Gomme arabique mondée. | 5 gram. |
| Eau distillée. | 8 — |
| Glycérine. | Q. S. |

On fait dissoudre la gomme dans l'eau, et l'on ajoute à cette solution gommeuse très-épaisse une quantité suffisante de glycérine pour lui donner une consistance de sirop. On promène cette solution avec un pinceau sur l'une des faces d'une toile fine et bien lisse qu'il est bon de gommer un peu avant l'opération, afin d'empêcher la solution de traverser la toile. L'opération doit être faite rapidement, et le nombre de couches à mettre

sur la toile varie avec l'épaisseur que l'on veut donner à ce taffetas, et avec l'usage que l'on en veut faire.

Pour s'en servir, il suffit de couper des petites bandelettes de cette toile gommée, de les humecter avec un peu d'eau, et de les appliquer immédiatement.

Ce nouveau taffetas que je propose aux praticiens, a l'avantage d'être inodore, très-souple, et non cassant en hiver comme en été. (Il doit ces deux dernières propriétés à la glycérine qui entre dans sa composition.) Il suffit du contact de l'eau pour qu'il adhère immédiatement à la peau, à cause de la solubilité du mélange qui le recouvre, et cette grande solubilité même, ne permettant qu'aux couches les plus superficielles de se ramollir, est une condition qui l'empêche de se rétracter à la manière du taffetas anglais.

Enfin, il présente sur le taffetas anglais un avantage commercial considérable, c'est que le prix de revient est très-peu élevé.

Je crois que les praticiens qui voudront user de ce moyen n'auront qu'à se louer du résultat qu'ils en obtiendront.

Depuis longtemps déjà on prépare dans quelques pharmacies un sparadrap analogue à celui dont M. le docteur Fort donne la formule. Ce sparadrap, qui est désigné sous le nom de sparadrap gélatineux, peut certainement dans un grand nombre de cas, rendre de très-utiles services. Les proportions qui nous ont le mieux réussi, sont les suivantes :

| | |
|-------------------------|---------|
| Gomme arabique. | 5 gram. |
| Eau distillée. | 5 — |
| Glycérine | 2 — |

On fait dissoudre la gomme dans l'eau distillée, on ajoute la glycérine, on mêle et on étend avec un pinceau sur de la toile.

T G.

SOCIÉTÉS SAVANTES.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Recherches sur les radicaux organiques.

Par M. AUG. CANOURS.

Le numéro de décembre des *Annales de Chimie et de Physique* renferme un résumé des recherches entreprises par M. le baron von OEfele, dans le laboratoire de M. Kolbe, relativement à l'action réciproque des éthers iodhydrique et sulfhydrique.

Dans ce travail, M. von OEfele signale la formation d'un composé fort curieux qui naît de l'accouplement des deux substances mises en présence, un équivalent de chacune d'elles se soudant pour engendrer une molécule unique,



dont la composition se rapporte au type $S^2 X^4$, qui présente, relativement aux combinaisons du soufre, sinon le maximum de saturation, du moins le maximum de stabilité.

Fait-on agir l'oxyde d'argent sur le corps précédent, ce dernier échange son iode contre une quantité d'oxygène équivalente pour fournir le composé $S^2 (C^4 H^8)^2 O$, dont les propriétés alcalines excessivement énergiques sont entièrement comparables à celles de la potasse et de la soude. Le terme $S^2 (C^4 H^8)^2$, qui n'est pas saturé, tend à fixer une molécule d'un corps simple, oxygène, chlore, brome, etc., pour rentrer dans le groupement $S^2 X^4$, jouant de la sorte le rôle d'un véritable radical.

Remplace-t-on l'oxyde d'argent par l'un quelconque de ses sels, on voit naître de véritables composés salins dont on peut exprimer la composition par la formule générale $S^2 (C^4 H^8)^2 O.A$, A représentant un acide quelconque

Les résultats consignés dans le travail de M. von OEfele ac-

quièrent un grand intérêt par la généralisation qu'on peut leur donner.

On sait en effet par les recherches importantes de M. Wöhler que le tellurure d'éthyle; $\text{Te}^2 \text{E}^2$, correspondant à l'éther sulfhydrique, peut être considéré comme un véritable radical susceptible de s'unir à deux molécules d'un corps simple pour donner naissance à des composés appartenant au groupement $\text{Te}^2 \text{X}^4$, auquel correspond l'acide tellureux.

Le composé $\text{Te}^2 \text{E}^2 \text{O}^2$, qui résulte de la fixation de 2 équivalents d'oxygène par le tellurure d'éthyle, et qu'on peut rapporter à ce groupement, jouirait, d'après cet éminent chimiste, de propriétés basiques et formerait des sels en s'associant 2 équivalents d'acide.

Or, des faits observés par M. Wohler d'une part. et par M. von Oefele d'une autre, on pouvait conclure que $\text{S}^2 \text{Me}^2$, $\text{S}^2 \text{E}^2$, $\text{S}^2 \text{Pr}^2$, etc., seraient susceptibles de s'unir, soit à 2 équivalents de chlore, brome, oxygène, etc., pour former des composés rentrant dans le groupement $\text{S}^2 \text{X}^4$, soit aux groupements équivalents BrH , IH , Me Br , Me I , EBr , EI , etc., pour engendrer des produits semblables, et que pareillement $\text{Te}^2 \text{Me}^2$, $\text{Te}^2 \text{E}^2$, etc., etc., devraient s'unir à Me Br , Me I , EBr , EI , etc., pour former des composés appartenant au groupement $\text{Te}^2 \text{X}^4$. C'est ce que l'expérience a pleinement confirmé.

Partant de cette idée, j'avais été conduit à admettre que par l'accouplement du mercaptan avec l'iodure d'éthyle, ou du sulfure d'éthyle avec l'acide iodhydrique, on devrait donner naissance au composé



qu'on pourrait considérer comme l'iodure d'un nouveau radical



Malheureusement les choses ne se passent pas de la sorte : dans le premier cas il y a séparation d'acide iodhydrique, et dans le second production du mercaptan avec formation de la triéthylsulfine qui prend naissance, ainsi que nous avons vu plus haut, dans l'action réciproque des éthers iodhydrique et sulfhydrique.

Le bromure d'éthyle se comporte avec le sulfure d'éthyle de la même manière que l'iodure, seulement l'action est plus lente; on obtient un bromure cristallisable en belles aiguilles, mais très-déliquescent.

Le chlorure d'éthyle chauffé pendant soixante heures au bain-marie dans des tubes scellés, avec du sulfure d'éthyle, n'a donné que des traces de chlorure de triéthylsulfine.

Enfin les iodures de méthyle et d'amyle étant chauffés en vases clos au bain-marie avec le sulfure d'éthyle fournissent des composés analogues à l'iodure de triéthylsulfine, dans lequel 1 équivalent d'éthyle serait remplacé par 1 équivalent de méthyle ou d'amyle. L'intervention des autres iodures de la série des alcools déterminerait sans nul doute la formation de composés semblables.

En se basant sur les analogies si profondément étroites que présentent les termes correspondants de la grande famille des alcools, on pouvait conclure que le sulfure de méthyle se comporterait de la même manière que le sulfure d'éthyle, et qu'en raison de sa plus grande simplicité de composition il fournirait des résultats encore plus nets : l'expérience a pleinement réalisé ces prévisions.

Introduit-on dans un tube de verre 15 à 20 centimètres cubes de sulfure de méthyle et un volume environ moitié moindre d'eau distillée, puis fait-on arriver dans ce liquide, par un tube effilé, du brome goutte à goutte, la couleur de ce dernier disparaît par l'agitation, en même temps qu'on observe une réaction assez vive. Si l'on arrête l'addition du brome alors que la décoloration cesse de se produire, on obtient une masse cristalline d'un jaune rougeâtre que quelques gouttes de sulfure de méthyle décolorent complètement. Ce produit est très-soluble dans l'eau, déliquescent, et fournit une dissolution incolore qui, placée sous le récipient de la machine pneumatique à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, laisse déposer de beaux octaèdres jaune d'ambre, transparents et doués de beaucoup d'éclat.

L'analyse assigne à ce produit la formule



L'oxyde d'argent hydraté le décompose en fournissant l'oxyde correspondant



qui est entièrement neutre aux réactifs colorés.

L'iodure de méthyle agit énergiquement sur le sulfure de méthyle. La réaction s'accomplit à froid dans l'espace de quelques heures, et l'on obtient une masse blanche cristallisée qui se dissout moyennement dans l'eau froide, en assez forte proportion dans l'eau bouillante, et qui se sépare par une évaporation lente de sa dissolution, sous la forme de prismes d'une grande beauté.

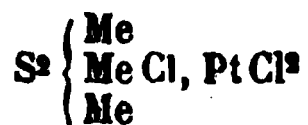
Sa composition est exprimée par la formule



L'oxyde d'argent récemment précipité décompose sa dissolution avec séparation d'iodure d'argent et formation de l'oxyde correspondant



qui jouit de propriétés alcalines excessivement énergiques. La liqueur saturée par l'acide chlorhydrique fournit par l'évaporation des prismes incolores, déliquescents, dont la solution est abondamment précipitée par le bichlorure de platine. Repris par l'eau bouillante, ce précipité se redissout et laisse déposer par un refroidissement lent de beaux prismes orangés dont la composition est exprimée par la formule



Le chlorure d'or et le bichlorure de mercure donnent naissance à des produits analogues qui cristallisent très-nettement.

Ce même iodure, traité par un sel d'argent quelconque, fournit un composé correspondant, cristallisant toujours sous des formes très-nettes, mais presque toujours déliquescent.

Fait-on agir l'iodure d'éthyle sur le sulfure de méthyle, des phénomènes semblables aux précédents se produisent, et l'on obtient le composé



lequel, à l'aide de réactions analogues à celles que nous venons de décrire, donne un oxyde, un chlorure, un chloroplatinate et des sels bien définis.

Met-on maintenant en présence, de l'iodure de méthyle et du tellurure de méthyle, il se manifeste une action bien plus violente qu'avec le sulfure, et bientôt les deux liquides se prennent en une masse cristallisée très-peu soluble dans l'eau, mais se dissolvant assez bien dans l'alcool. L'action de l'oxyde d'argent sur ce composé donne, indépendamment de l'iodure de ce métal, un produit fortement alcalin. Celui-ci, traité par l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine, laisse déposer un beau produit cristallisé de couleur orangée parfaitement isomorphe avec celui que fournit le sulfure de méthyle, et dont la composition est exprimée par la formule



L'éther tellurhydrique ordinaire, traité par l'iodure d'éthyle fournit des résultats semblables. Il en est de même des sélénures de méthyle et d'éthyle à l'égard des iodures de méthyle et d'éthyle.

On voit donc, en résumé, que la loi relative à la saturation que je me suis efforcé d'établir dans mon grand travail sur les radicaux organométalliques, reçoit encore ici la plus complète confirmation. Les sulfures, sélénures et tellures dérivés des divers alcools dans lesquels le soufre et ses analogues ne sont pas saturés, pouvant fixer soit R^2 , soit RR' , pour se transformer en des composés de la forme S^2X^2 , Se^2X^2 , Te^2X^2 , deviennent dès lors susceptibles, lorsqu'on les place dans des conditions où la fixation de ces éléments peut s'effectuer, de fonctionner à la manière de véritables radicaux.

La liqueur des Hollandais bromée, le propylène bromé, le bromoforme et plusieurs autres substances analogues agissent en vases clos au bain-marie sur le sulfure de méthyle avec formation de composés cristallisés solubles dans l'eau. Ces derniers,

étant traités par de l'oxyde d'argent récemment précipité, se transforment en des produits doués d'une alcalinité considérable qui donnent avec l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine des composés très-nettement cristallisés.

Leur étude m'occupe en ce moment : dès qu'elle sera terminée, j'aurai l'honneur d'en communiquer les résultats à l'Académie.

Remplacement de l'alcool et de l'esprit de bois pour la dissolution des produits tinctoriaux provenant de l'aniline et de ses congénères;

PAR M. GAULTIER DE CLAUDRY.

A l'exception de la fuchsine et du violet de Perkin, les substances tinctoriales provenant de l'aniline ou de ses congénères, la naphthaline, le pétrole, les composés phéniques, etc., sont insolubles dans l'eau et ne peuvent être utilisés en teinture qu'en dissolution dans l'alcool.

Beaucoup de tentatives qui sont restées infructueuses ont été faites dans le but de remplacer ce véhicule par des substances d'un prix moins élevé. C'est de la solution du problème suivant que nous nous sommes occupé, et les résultats obtenus sont aujourd'hui sanctionnés par l'expérience ; trouver des substances qui puissent rendre ces couleurs solubles dans l'eau sans modifier leurs caractères, en permettant d'opérer la teinture et l'impression des tissus dans les conditions habituelles des ateliers, fournissant des couleurs bien unies et toutes les teintes, d'un emploi facile, n'exerçant aucune action nuisible sur la santé des ouvriers, et réduisant dans une grande proportion le prix de revient des produits manufacturés (1).

Les violets, pris comme exemple, sont composés d'éléments rouges et bleus : les premiers plus solubles dans les divers véhicules, les seconds très-difficiles quelquefois à dissoudre.

La dissolution alcoolique, mêlée en proportion convenable à l'eau, fournit un bain qui, abandonné au repos, laisse spontanément précipiter une très-grande partie de la couleur et ne retient

(1) Ces résultats ont servi de base à un brevet d'invention.

que le rouge; l'ébullition légère à laquelle on est obligé de l'élever pour la teinture, dégageant facilement cet alcool, augmente la précipitation et détermine la production d'un dépôt inégal de la couleur sur les fils et les tissus, ce qui explique à la fois la difficulté d'obtenir des teintes parfaitement unies et le caractère que présentent plus ou moins les objets teints avec ce genre de produits de tacher le linge par le frottement. Les teintures obtenues à l'aide des dissolutions qui font le sujet de ce Mémoire sont au contraire facilement obtenues d'une teinte uniforme, et le liquide colorant qui les imprègne en est expulsé par le lavage et le tordage au sortir du bain.

Un grand nombre de substances donnent à l'eau la propriété de dissoudre les couleurs qui jusqu'ici n'avaient pu l'être par l'alcool; nous signalerons parmi elles les gommes et les mucilages, le savon et en particulier celui d'amandes, la glucose, la dextrine, les gelées de diverses féculs et des différents lichens et fucus, en particulier du *Fucus crispus*, la glycérine, la gélatine et les gelées animales; mais celles qui offrent les résultats les plus avantageux et les plus pratiques sont les décoctions de l'écorce désignée dans le commerce sous le nom de *panama* (*Quillaia saponaria*), et de racine de saponaire d'Égypte (*Gypsophila struthium*). La *Saponaria officinalis* peut également être employée, mais elle agit moins énergiquement. Toutes ces substances ont pour caractère commun d'épaissir l'eau ou de la faire mousser. La dissolution des produits colorants est facilement obtenue en versant sur leur poudre les dissolutions bouillantes, agitant, décantant, et, s'il reste une partie indissoute, recommençant l'opération. Ces liqueurs peuvent être évaporées en extraits, mais une longue ébullition, surtout si l'eau renferme du sulfate et du carbonate de chaux, peut modifier les couleurs. Mais il est préférable de se servir de l'extrait de saponaire d'Égypte, par exemple, avec lequel on triture la couleur en poudre fine; l'eau ajoutée ensuite successivement dissout, avec des soins convenables, la totalité du produit; mais dans ce cas comme dans le précédent, les premières liqueurs entraînent les rouges plus solubles, les bleus se dissolvant plus difficilement, de sorte qu'il est indispensable de mêler exactement toutes les liqueurs.

Les mêmes modes d'agir et les mêmes précautions sont néces-

saires quand on opère sur des couleurs bleues formées également de divers produits inégalement solubles. La teinture s'opère dans ces dissolutions sans aucune précaution particulière, et l'on obtient avec la plus grande facilité des teintes parfaitement unies. Dans le cas où l'on voudrait conserver l'usage de l'alcool, on pourrait diminuer dans une très-grande proportion la quantité nécessaire pour l'opération, soit en délayant d'abord le produit colorant dans une très-petite quantité de ce véhicule et achevant la dissolution avec l'extrait de saponaire, soit en se servant d'abord de celui-ci et achevant la dissolution avec un peu d'alcool, soit en manœuvrant d'abord les fils ou tissus dans un bain de saponaire et teignant dans le bain alcoolique auquel on ajouterait de l'extrait de cette racine, et dans ce cas il ne serait nécessaire d'employer pour le traitement des produits colorants que la quantité d'alcool strictement nécessaire pour les dissoudre, tandis que dans le procédé actuellement suivi, et pour les causes indiquées plus haut, il est indispensable d'en employer un très-grand excès.

Le prix élevé de l'alcool a conduit beaucoup d'industriels à remplacer ce véhicule par l'esprit de bois désigné dans le commerce sous le nom de *méthylène*, mais dans un assez grand nombre d'ateliers on a été obligé de renoncer à son emploi, les ouvriers se refusant à travailler par suite des inconvénients qui en résultent pour leur santé. Lorsque ceux-ci restent durant des journées entières exposés aux émanations des cuves de teinture, ils finissent par éprouver par l'action de l'alcool des sensations qui, d'abord agréables, finissent par leur occasionner beaucoup de fatigue. Le travail avec les dissolutions méthyliques déterminant des accidents, nos procédés qui dispensent de recourir à ce véhicule méritent de fixer l'attention. L'impression des étoffes exige des conditions particulières dans les dissolvants nécessaires pour les opérations et les produits colorants qui doivent se mélanger intimement avec les divers épaisissants, sans modifier l'état de ceux-ci. Les dissolutions obtenues à l'aide des substances signalées dans ce Mémoire sont facilement employées avec la gomme, la dextrine et l'albumine seules ou mélangées, et fournissent des produits faciles à mettre en œuvre dans ce genre d'industrie.

Les modes décrits dans ce Mémoire conduisent aux résultats suivants :

1° Remplacement complet dans la plupart des cas, partiel dans des cas donnés, de l'alcool et de l'esprit de bois pour la dissolution des produits tinctoriaux insolubles dans l'eau, provenant de l'aniline et de ses congénères, par des substances dont rien ne faisait prévoir l'action ;

2° Application de ces propriétés à la teinture et à l'impression des tissus ;

3° Économie considérable dans l'emploi de ces modes de dissolution ;

4° Obtention facile de teintures bien unies et qui ne tachent pas le linge par frottement ;

5° Suppression généralement complète et tout au moins partielle des inconvénients que produisent pour les ouvriers les vapeurs alcooliques ou méthyliques.

Recherches sur la nature végétale de la levûre.

Par M. HOFFMANN, de Glessen.

Dans un travail publié en février 1860 dans la *Botanische Zeitung* et traduit dans les *Annales des Sciences naturelles*, même année, j'ai montré que le *moût*, après une ébullition suffisamment prolongée, n'entre pas en fermentation et ne développe pas la moindre trace d'organismes inférieurs quelconques, même en contact avec l'air atmosphérique ordinaire, à la condition que la poussière de l'air n'y trouve pas d'accès. J'y ai décrit un appareil très-simple (*loc. cit.*, p. 51) qui permet d'exécuter cette expérience avec un succès parfait. J'ai montré ensuite, dans le même travail, que la *lie de vin* tire son origine de certaines petites moisissures qui se trouvent attachées à la surface extérieure des fruits.

Maintenant je vais montrer quelle est l'origine et la véritable nature botanique de la *levûre de bière* et de celle *des boulangers*, ce qui, d'après les travaux publiés jusqu'à ce jour, ne me paraît pas être un problème résolu. Certainement il était assez probable que ces organisations élémentaires devaient tirer leur origine de

certaines moisissures ordinaires, mais on n'en avait pas donné jusqu'à présent une preuve assez concluante. On verra par ce qui suit que la *levûre de bière* fait naître, lorsqu'elle est cultivée à l'abri de germes étrangers, le *Penicillium glaucum*, pendant que la *levûre de boulanger*, produite par les fabricants d'eau-de-vie et conservée dans un état presque sec, donne naissance soit à la même plante, soit au *Mucor racemosus* conjointement avec le premier, ou plutôt ce dernier seul, ce qui est le cas le plus ordinaire; qu'ensuite, en semant un certain nombre des spores de ces plantes dans une solution sucrée, par exemple de l'eau de miel, on n'obtient pas seulement une grande quantité d'acide carbonique pur, jusqu'à décomposition complète du sucre, mais encore de la levûre, qui, si on la cultive, donne les mêmes productions dont elle est dérivée. Voici les appareils qui m'ont servi à établir ces faits.

I. *Appareil de culture pour la levûre.* — Une large éprouvette est à moitié remplie d'eau bouillante; on y plonge soit un morceau de pomme de terre crue, pris de la partie intérieure du tubercule, soit de la croûte de pain; on ferme légèrement avec un bouchon, et on continue à faire bouillir pendant un quart d'heure; puis on fait écouler l'eau, en lâchant un peu le bouchon de l'éprouvette, qui ensuite est placée dans une position horizontale; enfin, après refroidissement suffisant, on dépose au moyen d'une aiguille quelques traces de levûre sur la pomme de terre et on referme très-légèrement l'orifice. Au bout d'une huitaine de jours on verra les moisissures ci-dessus nommées en pleine fructification, et cela exactement dans l'endroit où l'on aura déposé les graines.

II. *Appareil de fermentation.* — Une éprouvette est remplie d'eau de miel, qu'on maintient pendant quelque temps en ébullition. L'orifice supérieur est fermé par un bouchon percé, qui est traversé par un petit tube étroit long de 3 pouces. Après refroidissement suffisant, on enlève pour un moment le bouchon, on transporte dans le liquide une portion de spores pures des champignons nommés plus haut, puis on ferme solidement, ayant soin qu'une petite quantité d'air soit retenue entre la surface du liquide et le bouchon. Après cela il faut renverser cet appareil; on le plonge dans une autre éprouvette un peu plus

grande, au fond de laquelle on a mis quelques gouttes d'eau pure (sans cette précaution il s'établirait, par suite du changement de volume du gaz dans l'intérieur, causé par les variations de température, une aspiration d'air extérieur qui pourrait introduire de petites portions de poussière, et qui du reste viendrait altérer la composition du produit gazeux de la fermentation). Enfin on expose cet appareil à une température de 15 à 30 degrés centigrades, et dans le cours d'une quinzaine de jours on verra la fermentation s'établir, peu intense il est vrai, mais parfaitement normale. Pour avoir un terme de comparaison, il sera bon d'arranger plusieurs appareils de même nature, auxquels on aura ajouté soit de la levure ordinaire, de la poussière de chambre (qui fait fermenter parfaitement bien), soit enfin rien du tout.

Sur les phosphates de thallium.

PAR M. LAMY.

Dans un mémoire que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie en décembre 1862 (1), j'avais dit que le thallium formait avec l'acide phosphorique un phosphate soluble, et que cette propriété s'ajoutait, pour les fortifier, à toutes les raisons qui m'avaient conduit à placer le nouveau métal plus près du potassium que du plomb. M. Crookes, qui a répété une partie de mes expériences (2), a contesté l'exactitude de ce fait en prétendant que le phosphate de thallium était très-peu soluble, trois fois moins environ, à 100 degrés, que le protochlorure, et a tiré de son observation une conséquence directement opposée à la mienne.

Bien que je fusse certain d'avoir obtenu un phosphate de thallium très-soluble, j'ai cru néanmoins devoir reprendre l'étude de ce composé en variant les conditions de sa préparation, et les recherches auxquelles je me suis livré ont non-seulement confirmé mes premières indications, mais m'ont conduit à des

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVII, 3^e série.

(2) *On thallium* (*Journal of the Chemical Society*, vol. II, 2^e série, 1864).

résultats nouveaux, que j'ai l'honneur de faire connaître à l'Académie dans le mémoire.

Le thallium peut former avec l'acide phosphorique, non pas un, mais plusieurs phosphates, la plupart très-solubles, et pour le moins aussi variés dans leur composition et leurs propriétés que les composés correspondants des métaux alcalins.

J'ai en effet obtenu :

| | |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| Un phosphate neutre. . . . | Ph O ⁵ , 2 Tl O, HO + HO |
| Un phosphate acide. | Ph O ⁵ , Tl O, 2 HO |
| Un phosphate basique. . . . | Ph O ⁵ , 3 Tl O |
| Un pyrophosphate neutre. . | Ph O ⁵ , 2 Tl O |
| Un pyrophosphate acide. . | Ph, O ⁵ , Tl O, HO |
| Enfin un métaphosphate. . | Ph O ⁵ , Tl O. |

Voici les caractères essentiels de ces sels et leur mode de préparation.

Tous sont blancs, presque tous solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Ils se distinguent des phosphates des métaux alcalins, d'abord parce qu'ils sont précipités en blanc par l'acide chlorhydrique, et aussi, chose remarquable, par l'acide azotique, pourvu que leurs solutions ne soient ni chaudes ni trop étendues. En outre, les phosphates et les pyrophosphates de thallium donnent un précipité blanc de phosphate tribasique par les alcalis, tandis qu'ils ne précipitent pas par les carbonates alcalins, ni même par les alcalis en présence de ces carbonates.

Le phosphate de thallium neutre s'obtient en saturant, à la température de l'ébullition, de l'acide phosphorique ordinaire par le carbonate de thallium. Il est tellement soluble dans l'eau, que sa dissolution peut être amenée à l'état de consistance sirupeuse avant de cristalliser. Sa réaction est alcaline. Sous l'influence de la chaleur, il perd toute son eau et se transforme en une masse vitreuse, transparente, de *pyrophosphate neutre* de thallium.

Le même phosphate peut se produire sans eau de cristallisation ; mais alors il offre cette particularité curieuse, comme le protoxyde déshydraté, d'avoir perdu en grande partie sa solubilité.

En ajoutant au sel précédent de l'acide phosphorique, jusqu'à ce que la réaction soit franchement acide, on obtient le *phosphate acide de thallium*, très-soluble, et cristallisant en belles lames

d'un éclat nacré. Ce sel peut perdre, sous l'influence de la chaleur, 1 ou 2 des équivalents d'eau qu'il renferme, et produire, soit du pyrophosphate acide, soit du métaphosphate de thallium.

Le *phosphate basique* se prépare simplement en versant un alcali, de l'ammoniaque par exemple, dans l'un des deux phosphates précédents. Ce sel est très-peu soluble dans l'eau, ne fond qu'à une température voisine du rouge et donne, par le refroidissement, une masse cristalline blanche, dont la densité est représentée par 6,8 à 10 degrés.

L'existence de ce sel insoluble montre que le thallium, au milieu des nombreuses propriétés qui le rapprochent des métaux alcalins, conserve toujours quelque caractère commun avec les métaux lourds.

Le *pyrophosphate neutre de thallium*, préparé comme nous l'avons dit plus haut, est soluble et cristallise sous la forme de magnifiques prismes obliques transparents.

Le *pyrophosphate acide* résulte de l'action convenablement ménagée de la chaleur sur le phosphate acide. Il est plus soluble que le précédent.

Enfin, si l'on calcine le phosphate acide de thallium, ou le phosphate ammoniacothallique provenant de l'action de l'ammoniaque sur l'un des phosphates précédents, on obtient le *métaphosphate de thallium*, très-peu soluble dans le premier cas, très-soluble dans le second.

Pour compléter l'analogie du thallium avec les métaux alcalins, sous le rapport des composés oxygénés qu'il forme avec les corps de la famille du phosphore, je puis ajouter qu'il existe des arsénates de thallium solubles, offrant les caractères des phosphates correspondants.

Je termine mon mémoire par des considérations relatives à la classification du thallium, que je demande à l'Académie la permission de résumer ici.

Dès l'origine de mes recherches, j'ai cru pouvoir assigner au nouvel élément une place à côté des métaux alcalins, et M. Dumas, dans son rapport sur mes travaux, a prêté à cette classification l'appui de sa haute autorité. En Angleterre, quelques savants, M. Crookes en première ligne, ont préféré au contraire

rapprocher le thallium des métaux lourds, comme le plomb (1). Les principaux faits cités par ce chimiste en faveur de son opinion, sont : l'insolubilité de quelques composés, tels que le peroxyde, le protochlorure, l'iodure, le sulfure, le phosphate de thallium; la facilité avec laquelle le protoxyde se déshydrate et perd en grande partie sa solubilité; le haut poids atomique du métal; la prompte réduction de ses sels par le zinc, et en général la plupart de ses propriétés physiques.

Cette opinion me paraît, aujourd'hui moins que jamais, pouvoir être sérieusement soutenue.

Et d'abord, s'il est vrai que le bromure, l'iodure et le protochlorure de thallium soient presque insolubles, par contre ce métal forme des chlorures supérieurs solubles, un fluorure simple et un fluorure double avec le silicium également solubles. La prétendue insolubilité du phosphate, que M. Crookes a invoquée pour les besoins de sa cause, lui est tout à fait contraire, parce que rien n'est plus caractéristique que l'analogie des nombreux phosphates solubles de thallium avec les composés correspondants des métaux alcalins.

Quant aux propriétés physiques, elles ont une importance secondaire dans la classification. D'ailleurs, il en est qui sont autant en faveur de l'alcalinité du thallium que de sa ressemblance avec le plomb.

Mais ce qui est bien autrement important pour classer un corps, c'est l'ensemble de ses propriétés chimiques les plus essentielles, les plus nombreuses, et l'isomorphisme. A ce point de vue, l'insolubilité de quelques composés et les propriétés physiques invoquées plus haut ne sauraient être mises en balance avec les arguments suivants.

L'hydrate de protoxyde de thallium est très-soluble dans l'eau, fortement alcalin et caustique, comme la potasse; son carbonate est également soluble et alcalin à la façon du carbonate de potasse; il existe, ainsi que je l'ai établi dans ce mémoire, des phosphates et des arséniates de thallium non moins variés dans leur composition et leurs propriétés que les composés analogues des métaux alcalins; le sulfate de thallium est soluble et possède la

(1) On thallium (*Journal of the Chemical Society*, 2^e série, vol. II, 1864).

plupart des caractères du sulfate de potasse; de plus il est isomorphe avec lui; une analogie de propriétés et un isomorphisme plus absolu rapprochent les aluns de thallium et les aluns de potassium, l'isomorphisme se poursuit dans les sulfates doubles de la série magnésienne, dans les paratartrates et les bitartrates. Le thallium forme, comme les métaux alcalins, des sels doubles, dont le nombre s'accroît chaque jour à mesure que l'on étudie davantage ce curieux métal. Il n'engendre ni sous-nitrate ni sous-acétate, mais son acétate distillé avec de l'acide arsénieux produit du cacodyle, comme l'acétate de potasse. Enfin le thallium jouit, avec les métaux alcalins, à l'exclusion de tous les autres métaux, de la propriété caractéristique de former les composés que j'ai appelés alcools thalliques.

Je laisse de côté d'autres propriétés d'une importance moindre, telles que la rapide altération à l'air du nouvel élément, son association dans certaines eaux minérales avec les métaux alcalins, ses relations d'atomicité avec ceux-ci, l'insolubilité du chlorure double qu'il forme avec le platine, l'analogie observée entre ses sels organiques et les sels correspondants de potasse, etc., et, appuyé sur les considérations qui précèdent, je ne puis que persister à maintenir le thallium au rang que je lui ai assigné primitivement dans la classification.

Mode de réduction dans les liqueurs neutres.

Par M. LORIN.

Ce mode de réduction est une application de la propriété suivante :

Un sel ammoniacal, à base simple ou composée, donne en général, en présence du zinc et de l'eau, un dégagement d'hydrogène qui se produit souvent à la température ordinaire, mieux vers 40 degrés et au-dessus.

La propriété a été vérifiée sur un cinquantaine de sels d'ammoniaque ordinaire, de nature et de composition variables, et sur un nombre plus petit de sels de méthylamine, d'éthylamine, d'aniline et de naphthylamine. L'analogie des sels de ces bases

avec les sels ammoniacaux porte à conclure à la généralité de la proposition.

La quantité d'hydrogène produite paraît être fonction de l'équivalent de l'acide du sel. Par exemple, 1 équivalent de sulfate d'ammoniaque, 63 grammes, a fourni au moins 1 équivalent d'hydrogène, plus de 12 litres.

Parmi les métaux usuels, le fer est le seul qui se rapproche du zinc par son action, quoique moins intense, sur les sels ammoniacaux.

Le concours du zinc et du fer, de l'ammoniaque et d'un sel ammoniacal, constitue les conditions les meilleures pour accélérer la production d'hydrogène. La rapidité du dégagement est presque comparable à celle qui a lieu avec l'acide sulfurique dilué : on peut alors obtenir 1 litre de gaz en quelques minutes ; et, pour peu que l'on élève la température, la réaction devient tumultueuse.

Ce nouveau caractère des sels ammoniacaux n'est pas absolu. Une exception, qui s'étend probablement aux sels analogues, se présente avec le nitrate d'ammoniaque : en solution aqueuse, assez étendue, ce sel donne du protoxyde d'azote, à une température voisine de 50 degrés.

Recherches sur la cause de la cristallisation des solutions salines sursaturées.

Par M. VIOLLETTE.

Les nombreuses expériences faites par l'auteur sur ce sujet important l'ont conduit aux conclusions suivantes :

I. La sursaturation des solutions de sulfate de soude cesse à 8 degrés au-dessous de zéro.

II. Au-dessus de cette température, dans le vide, il n'existe qu'un seul corps qui fasse cesser immédiatement la sursaturation du sulfate de soude, c'est le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau.

III. Les corps qui, par leur exposition à l'air pendant un certain temps, acquièrent la propriété de faire cesser la sursaturation du sulfate de soude, perdent cette faculté par le contact de l'eau

ou par une exposition suffisamment prolongée dans le vide sec, entre 33°,5 et 34 degrés.

IV. Le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau étant soluble dans l'eau et se transformant en sel anhydre vers 34 degrés, il me semble difficile de ne pas conclure de tout ce qui précède que la cause de la cristallisation subite des solutions sursaturées de sulfate de soude n'est autre chose que le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau.

Je continue ces études, notamment en ce qui concerne les autres solutions salines sursaturées.

Le sulfate de magnésie m'a offert des résultats intéressants qui offrent de l'analogie avec ceux que présente le sulfate de soude, mais avec des différences telles, que je suis conduit à conclure que c'est du sulfate de magnésie hydraté qui fait cesser la sursaturation des solutions de ce sel.

Si les conclusions qui précèdent sont exactes, la science possédera bientôt une nouvelle méthode analytique d'une sensibilité extrême, plus grande même que celle de l'analyse spectrale, pour reconnaître des espèces minérales telles que le sulfate de soude ou le sulfate de magnésie, dans l'air, et très-probablement d'autres encore, par l'emploi, comme réactif, des solutions sursaturées de sulfate de soude, de sulfate de magnésie, etc.

*Sur la cristallisation des dissolutions salines sursaturées
et sur la présence normale du sulfate de soude dans l'air.*

PAR M. GRANEZ.

La cristallisation des dissolutions salines sursaturées est un des phénomènes qui ont le plus exercé la sagacité des chimistes : les circonstances capricieuses dans lesquelles elle se produit, les causes variables qui semblent la déterminer ou qui l'empêchent et les hypothèses proposées pour l'expliquer, tout a contribué à en augmenter l'importance.

Gay-Lussac a démontré qu'une dissolution de sulfate de soude peut rester à la température ordinaire sans cristalliser, même quand elle contient plusieurs fois le poids du sel qu'elle dissout à cette même température, mais qu'elle se prend en masse lors-

qu'on y projette un cristal de sulfate de soude ou certaines substances préalablement exposées à l'air, ou encore lorsqu'on laisse arriver brusquement l'air au contact du liquide. Un grand nombre de chimistes (Loewel, Selmi, Gosinski, etc.) ont varié et étendu les expériences de Gay-Lussac; ils ont fait intervenir dans l'explication du phénomène tantôt la vapeur d'eau, tantôt l'air atmosphérique, ou bien une matière inconnue, ou encore un état particulier des vases de verre, ou enfin une force catalytique. Je crois avoir démontré que la cristallisation de la solution sursaturée de sulfate de soude est déterminée par le contact d'une parcelle de sulfate de soude à 10 équivalents d'eau effleurie ou non. Cette conséquence me paraît résulter d'un ensemble d'expériences dont je ne puis indiquer ici que les plus importantes.

§ I. *La cristallisation de la solution sursaturée de sulfate de soude est déterminée par la chute d'un corps solide,*

On savait que les solutions sursaturées exposées à l'air des laboratoires finissent toujours par se prendre en masse: j'ai varié les expériences et précisé les conditions nécessaires pour que la cristallisation ait lieu. Elle se produit toujours dans les matras ou des ballons, si les poussières de l'air peuvent en tombant verticalement rencontrer la surface du liquide. J'ai reconnu que dans un même lieu la cristallisation est d'autant plus rapide, que la surface directement en contact avec l'air est plus grande ou que l'accès de l'air est plus facile; elle est très-lente si l'orifice est étroit: dans ce dernier cas on observe qu'elle part toujours d'un point d'où elle s'étend dans toutes les directions sous forme d'aiguille radiées, et s'il s'agit par exemple d'un ballon à long col dressé, ce point est rigoureusement dans la projection horizontale de l'orifice.

Mais si l'on incline le col du ballon ou du matras qui contient le liquide encore chaud, ou si on laisse dans la position ordinaire une cornue qui en est remplie, il n'y a pas de cristallisation; il paraît donc nécessaire que les corpuscules de l'air puissent rencontrer la surface du liquide dans leur chute verticale pour qu'il y ait cristallisation.

Du reste, plusieurs expériences dues surtout à Loewel auraient conduit à attribuer la cristallisation à la présence dans l'air d'un corps solide, si l'on n'en avait été détourné par

d'autres expériences qui semblaient contradictoires. Ainsi l'air qui a traversé du coton ou de l'amiante ne détermine plus la cristallisation. J'ai reconnu que toutes les causes qui arrêtent le mouvement des corps solides en suspension dans l'atmosphère produisent le même effet; il m'a suffi de répéter avec des solutions sursaturées les expériences faites par M. Pasteur avec des liquides putrescibles, entre autres l'expérience des ballons à cols sinueux.

Enfin la poussière peu visible déposée sur des corps quelconques, mise en contact avec une solution sursaturée, en détermine constamment la solidification; il en est de même de la poussière en couche épaisse.

§ II. *Le corps solide qui détermine la cristallisation est soluble dans l'eau.*

Dans une deuxième série d'expériences j'ai reconnu : 1° que les corps qui déterminent la cristallisation de la liqueur sursaturée perdent leur propriété lorsqu'ils ont été lavés à l'eau ordinaire et séchés à froid dans des flacons au fond desquels était une couche d'acide sulfurique; de même la poussière séchée lentement après avoir été lavée devient complètement inactive.

2° J'ai fait passer dans une dissolution sursaturée qui est restée intacte plus de 1,500 litres d'air lavé à l'eau distillée, et, pour employer le moins d'eau possible, j'ai fait passer l'air dans une série de tubes de verre inclinés dans chacun desquels une goutte d'eau soulevée par la bulle d'air s'élevait le long du tube en diminuant de volume et se reformait à la partie inférieure de manière à servir indéfiniment.

3° On sait qu'une couche d'huile versée sur une solution de sulfate de soude la garantit du contact de l'air et l'empêche de cristalliser; au lieu d'huile je dépose une couche d'eau, et il n'y a plus alors de cristallisation quand on enfonce une baguette dans la solution, à moins qu'on n'opère très-rapidement ou qu'il n'y ait sur la baguette une couche épaisse de matière déposée : dans ce cas, on voit descendre à travers l'eau une parcelle qui se dissout en chemin et qui, si elle n'est pas complètement dissoute, vient déterminer la cristallisation avant que la baguette ait touché la solution sursaturée.

§ III. *Le corps solide qui détermine la cristallisation perd sa propriété sous l'influence de la chaleur.*

J'ai vérifié ce fait qui est constaté depuis longtemps.

§ IV. *L'air qui fait cristalliser contient du sulfate de soude.*

J'ai recueilli les quelques gouttes d'eau qui avaient lavé l'air dans les tubes inclinés de l'expérience citée § II, et qui contenaient les matières solubles de plus de 1,500 litres d'air : elles donnaient par le chlorure de barium un précipité de sulfate de baryte, une goutte du liquide donnait au spectroscope la raie de la soude avec une intensité remarquable.

Les poussières déposées, même hors du laboratoire, traitées par l'eau distillée, ont donné des eaux de lavage présentant les mêmes réactions; elles contiennent des quantités considérables de soude et d'un sulfate soluble.

En résumé, la cristallisation de la solution sursaturée de sulfate de soude est déterminée par le contact d'un corps solide soluble dans l'eau, altérable sous l'influence de la chaleur, donnant par le chlorure de barium un précipité de sulfate de baryte et contenant de la soude : ce sont là précisément les caractères du sulfate de soude ordinaire. Ce serait donc lui qui déterminerait la cristallisation de ses dissolutions sursaturées.

Mais n'existe-t-il pas d'autre substance jouissant de cette propriété? Pour éclaircir ce côté synthétique de la question, j'ai essayé l'action d'un grand nombre de substances : sur 220, j'en ai trouvé 39 déterminant la cristallisation. Des dernières, 18 étaient insolubles; je les ai lavées à l'eau distillée et abandonnées sur des filtres à l'abri des poussières de l'air; après quelques jours elles étaient sèches, je les ai trouvées sans action sur la solution qu'elles faisaient cristalliser d'abord; en outre, les eaux de lavage donnaient, par le chlorure de barium, un précipité de sulfate de baryte et contenaient de la soude. Les 21 substances solubles ont été purifiées par une nouvelle cristallisation avec ou sans addition de chlorure de baryum. Aucune n'a conservé d'action sur la solution sursaturée. Ces résultats me portent à croire que le sulfate de soude est la seule substance qui agisse sur sa solution sursaturée.

Considérons maintenant l'action de l'air dans l'expérience ordinaire du tube de Gay-Lussac, telle qu'on l'effectue ordinairement.

rement dans les cours de chimie. Si la conclusion à laquelle je viens d'arriver est rigoureuse, il faut qu'une parcelle de sulfate de soude pénètre avec l'air dans le tube et détermine la cristallisation. Or il semble difficile d'admettre que dans le volume limité d'air qui rentre dans le tube se trouve toujours une parcelle de sulfate de soude ; mais je ferai remarquer que cette expérience ne réussit au plus qu'une fois sur dix quand on prend la précaution de laver l'extrémité effilée du tube et les pinces qui servent à la briser, et de le maintenir à distance pendant l'opération. Si elle réussit le plus ordinairement dans les cours, cela tient à ce que le courant d'air entraîne des parcelles de sulfate de soude qui ont été projetées hors du tube pendant l'ébullition du liquide, qui se sont fixées à sa surface extérieure et y ont cristallisé. Du reste, elle est peu propre à résoudre la question en litige, car elle n'amène au contact de la solution qu'un volume très-limité d'air. Il vaut mieux faire passer très-rapidement (un litre par minute) de l'air dans une solution sursaturée ; alors, tandis que dans le laboratoire il n'en faut le plus souvent pas plus de $\frac{1}{4}$ de litre pour déterminer la cristallisation, il a fallu, à la campagne, aller souvent jusqu'à 60 et même 80 litres. Ce résultat, obtenu en évitant toutes les causes qui pouvaient accidentellement amener du sulfate de soude, conduit donc de plus en plus à affirmer l'existence du sulfate de soude dans l'air.

La présence de cette substance dans l'air n'a du reste rien d'extraordinaire, si l'on remarque que l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré produits dans l'atmosphère se transforment facilement en acide sulfurique, et que le sel marin, provenant de l'eau de la mer, doit donner avec cet acide du sulfate de soude.

Le sulfate de soude n'est pas la seule substance qui puisse donner des solutions sursaturées : l'acétate et le carbonate de soude, le sulfate de magnésie, etc., jouissent de la même propriété. Je poursuis en ce moment leur étude, et j'aurai l'honneur d'en faire connaître prochainement à l'Académie les résultats. J'espère pouvoir en déduire un procédé d'analyse applicable aux substances propres à la sursaturation, et permettant de déceler leur présence même lorsqu'elles se présentent en quantité

infiniment petite. J'ajouterai tout de suite que les poussières que j'ai essayées, et qui toutes faisaient cristalliser le sulfate de soude, ont été toutes sans action sur l'acétate; on conçoit que ce dernier sel se trouve en effet rarement dans l'air.

J'ai eu l'honneur d'assister M. Pasteur, au Muséum d'histoire naturelle, dans les expériences de la commission de l'Académie relatives aux générations dites *spontanées* : c'est alors que j'ai eu la pensée de m'occuper des dissolutions sursaturées; leur cristallisation devant être attribuée, comme je crois l'avoir démontré, à l'action de particules de sulfate de soude tenues en suspension dans l'air ou déposées à la surface des corps, on ne sera pas surpris de trouver les plus grandes ressemblances, soit dans le mode d'expérimentation, soit dans les résultats entre mon travail et celui de M. Pasteur relatif aux germes des organismes inférieurs; ses conseils ne m'ont pas fait défaut dans le cours de ces études, mais le peu de ressources qu'offrent les lycées pour des recherches de cette nature ne m'auraient pas permis de mener celles-ci à bonne fin, si M. Thenard n'avait eu l'obligeance de mettre généreusement à ma disposition son laboratoire de Talmay.

Mémoire sur les champignons vénéneux,

Par MM. SICARD et SCHORAS.

Voici les conclusions par lesquelles les auteurs terminent leur mémoire, et qui en font suffisamment connaître le contenu :

1° Le principe vénéneux qui existe dans plusieurs espèces de champignons doit être regardé comme doué d'un caractère basique, parce qu'il est susceptible de s'unir aux acides pour donner naissance à des sels.

2° Ce sel, obtenu par le procédé que nous décrivons, est extrêmement vénéneux. L'emploi d'une quantité indéfiniment petite, dans nos expériences, était toujours mortelle pour les grenouilles. Une petite quantité suffisait également pour tuer un chien; et ce qui est très-remarquable, c'est que les effets que cette matière exerce sur l'organisme animal sont les mêmes que ceux observés dans ces derniers temps pour la curarine.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur la préparation du citrate de fer et de quinine;
par M. E. FLEUROT.

M. Fleurot conseille de préparer ce sel double de la manière suivante : On fait d'abord une solution saturée de citrate de peroxyde de fer en neutralisant, jusqu'à refus, à la chaleur du bain, une solution d'acide citrique par l'hydrate de sesquioxyde de fer récemment précipité; on filtre et l'on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle soit réduite au sixième.

On prend ensuite 150 grammes de cette solution de citrate ferrique, on la chauffe au bain-marie, et l'on y ajoute 4 grammes d'acide citrique préalablement dissous dans 32 grammes d'eau distillée, puis la quantité de quinine que l'ammoniaque a précipitée de 8 grammes de bisulfate; on continue de chauffer et d'ajouter jusqu'à complète dissolution de la quinine; on verse alors goutte à goutte de l'ammoniaque en quantité suffisante (environ 50 grammes) jusqu'à ce qu'on ait obtenu la coloration vert jaunâtre, en ayant soin d'agiter fortement le liquide après l'addition de chaque goutte d'ammoniaque; il faut avoir bien soin de ne pas ajouter un excès de cet alcali, la solution doit être, au-contraire, légèrement acide au papier de tournesol. On évapore alors jusqu'à consistance sirupeuse, on étend le produit sur des plaques de verre pour faire sécher à l'étuve.

Quelquefois la solution aqueuse de ce sel a une apparence laiteuse qui provient d'une quantité insuffisante d'acide citrique. Il faut alors, avant de concentrer le liquide, en prendre une petite quantité sur une lame de verre et examiner sa solubilité et sa transparence; si la solution n'est pas bien limpide, on ajoute, en chauffant au bain-marie, quelques décigrammes d'acide citrique en poudre, jusqu'à ce qu'on obtienne une solution d'une transparence parfaite. (*Union pharm.*)

Sur la purification de l'acide sulfurique; par M. A. BUCHNER.

M. Buchner a conseillé, il y a plusieurs années déjà, pour purifier l'acide sulfurique de l'arsenic qu'il peut contenir, de faire passer dans l'acide chaud un courant d'acide chlorhydrique.

MM. Bussy et Buignet, d'une part, et M. Bloxam, de l'autre, n'ont pas réussi à chasser par ce moyen tout l'arsenic que contient l'acide sulfurique.

M. Buchner a recherché la cause de cet insuccès, et l'a trouvée dans la forme sous laquelle l'arsenic est contenu dans l'acide sulfurique. Lorsqu'il s'y trouve à l'état d'acide arsénieux, l'acide chlorhydrique le transforme facilement en chlorure, et l'élimination est complète. Quand il existe, au contraire, sous la forme d'acide arsénique, il n'y en a qu'une très-petite quantité qui soit volatilisée à l'état de chlorure.

Pour chasser tout l'arsenic que peut renfermer l'acide sulfurique lorsqu'il se trouve à l'état d'acide arsénique, M. Buchner conseille de réduire d'abord ce dernier en ajoutant quelques fragments de charbon dans l'acide sulfurique chaud, et de faire passer ensuite le courant d'acide chlorhydrique. De cette manière, la purification de l'acide sulfurique arsenical est complète. (*Soc. chim.*)

Sur l'ergot du diss; par M. LALLEMANT.

Le diss des Arabes, qui porte le nouvel ergot, est l'*ampelodesmos tenax* de Linck.

Cet ergot a été trouvé pour la première fois en 1842, à la Calle, par M. Durieu de Maisonneuve, membre de la commission scientifique de l'Algérie; mais ce n'est qu'en 1860 que M. Lallemant, à qui M. Durando l'avait fait connaître, a pu s'occuper de l'étude de ce champignon.

L'ergot du diss est long de 3 à 9 centimètres, large de 2 à 2 1/2 millimètres; il est presque quadrangulaire, un peu aplati, rarement cylindrique, à extrémité mousse d'un côté, aiguë de l'autre, ayant presque toujours un sillon sur la surface ven-

trale ; généralement recourbé, contourné sur lui-même, de couleur noirâtre, marron cendré. Cette dernière couleur, due à la dessication d'une partie des spermaties ; fauve, lorsqu'il est altéré, à cassure sèche, anguleuse, d'un jaune sale, présentant quelquefois à son centre des arborisations assez souvent mal définies, à odeur presque nulle, à saveur animalisée particulière, insensible à la teinture d'iode, brûlant avec flamme en prenant une coloration rousse qui brunit et noircit ensuite, et répandant pendant la combustion une odeur animalisée très-forte et pénétrante.

L'ergot du diss varie beaucoup de forme. Lorsqu'il est petit, il est légèrement courbe. Quand il est développé (6 à 9 cent.), la courbe qu'il décrit est celle d'une spirale tournant de droite à gauche, et dont le sillon de l'ergot est le côté interne. Cet ergot est lisse, luisant, terne et rugueux lorsqu'il est gris. Presque tous sont gris à la base et d'un marron plus ou moins foncé, virant quelquefois au fauve à l'extrémité ; rarement ils sont déchirés, et la déchirure, lorsqu'elle a lieu, est toujours dans le sens longitudinal. Il est facilement mangé sur sa plante mère. M. Lallemand a vu, à plusieurs reprises, à la maison Carrée, sur les bords de l'Harrach, où l'Ampelodesmos est très-commun, une petite chenille en faire sa nourriture ; elle lui a paru être la larve d'une ténéide.

L'ergot du diss se conserve très-bien. Voici les substances qu'il a fournies à l'analyse :

| | | | |
|--|------|--|---------|
| Matière grasse non saponifiable. | | | |
| — cristallisée et cérine. | | | |
| Ergotine de Wiggers. | | | 2,30 |
| Albumine végétale. | | | 3,60 |
| Matières azotées. | 3,06 | | |
| Sucre. | | | |
| Gomme et principes colorants. . . } | 3,94 | | 7,00 |
| Fungine. | | | 50,20 |
| Phosphate de chaux. | | | |
| — potasse. | | | 6,20 |
| Silice. | | | traces. |

M. Lallemand a expérimenté aux cliniques de l'hôpital civil, pendant un an, les préparations du diss, et toujours ses expériences ont été couronnées d'un plein succès à dose moitié

moindre que celle du seigle, et c'est à la suite de ces essais, qui ont été complètement satisfaisants, qu'il fait connaître l'ergot du diss et qu'il cherche à en populariser l'emploi.

C'est pendant la floraison que l'ergotisation a lieu. Ce phénomène a été étudié avec beaucoup de soin par M. Tulasne. (*Gaz. méd. d'Algérie.*)

Note sur la conservation des poudres; par M. BREAU,
pharmacien à Rouillac.

Sous le rapport de la conservation des poudres, M. Breau divise les poudres en trois séries :

1° Poudre ne se conservant bien qu'en communication avec l'air libre dans des sacs en papier : aconit, angélique, anisée, belladone, cantharide, ciguë, cochenille, colombó, digitale, ellébore, gentiane, gomme arabique, guilmauve, mauve, ipécacuanha, iris, jalap, jusquiame, ratanhia, réglisse, riz, roses rouges, sabine, safran, seimén-contrá, stramonium et leurs analogues;

2° Poudres se conservant également bien dans des sacs en papier et dans le verre : agaric, angusture, anis, arnica, benjoin, bol d'Arménie, cachou, cannelle, cascarille, charbon, coloquinte, crème de tartre, curcuma, émétique, euphorbe, fougère mâle, gaïac, gingembre, quinquina, rhubarbe, santal, valériane et leurs analogues;

3° Poudres ne se conservant bien que dans des vases bouchés : assa-fœtida, camphre, castoréum, cubèbe, gomme adragante, musc, opium, scille et leurs analogues.

Malgré les recherches très-intéressantes de M. Breau, nous pensons que le meilleur moyen de conserver les poudres en bon état pendant longtemps est de les placer dans des flacons qui ferment bien, après les avoir toutefois tenues exposées pendant quelque temps dans une étuve avant de les renfermer dans les vases qui doivent les contenir.

Sur les écorces de quinquina de l'Inde anglaise; par M. DE VRY.

Dans l'île de Java, M. Junghunn, qui dirige les plantations, fait venir les quinquinas sous l'ombrage de forêts vierges; tandis que M. Ivor, qui dirige celle de l'Inde anglaise, plante ses arbres à ciel ouvert, et préfère même un excès de sécheresse à une trop grande humidité.

M. de Vry, en revenant en Europe, s'est assuré que les plantations anglaises sont florissantes.

L'analyse a donné d'excellents résultats. Une écorce de branche de quinquina succirubra, âgée de dix-huit mois, a donné 8 pour 100 d'alcaloïde, dont 2,75 étaient de la quinine. Une autre écorce qui provenait d'un arbre âgé de quatorze mois et demi, et qu'avait fourni une bouture, a donné 1^{re},48 de quinine, et 1^{re},17 de cinchonine. L'écorce de la racine du même arbre a donné 3,44 de quinine et 4,071 de cinchonine. On voit qu'il y a beaucoup plus d'alcaloïde dans l'écorce de la racine que dans celle du tronc. Ceci semble en désaccord avec les résultats obtenus par M. Howard; mais lorsque les arbres sont en mauvais état et meurent de maladie, M. de Vry a obtenu les mêmes résultats que M. Howard. Ce qui pourrait s'expliquer en admettant que l'on arrache seulement les racines des quinquinas malades.

Les quinquina calysaya et mycrantha ont donné également bien plus d'alcaloïdes dans l'écorce de la racine que dans celle de la tige. M. de Vry a trouvé peu d'alcaloïdes dans les feuilles qui contiennent jusqu'à 2 pour 100 d'acide quinique. (*J. de ch. méd.*).

Sur l'emplâtre de cantharides; par M. de LETTER,
pharmacien à Bruxelles.

M. de Letter propose de préparer cet emplâtre selon la formule suivante. Le mélange qu'on obtient constitue, d'après lui, une masse d'une consistance ferme, qui se ramollit et s'étend assez facilement au moyen des doigts ou d'une spatule légèrement chauffée. Il jouit de propriétés vésicantes au plus

haut degré, et son effet ne se fait guère attendre au delà de six à huit heures.

| | |
|---------------------------------|----|
| Cire jaune. | 78 |
| Térébenthine de Venise. | 12 |
| Huile d'olive. | 12 |
| Résine jaune. | 15 |
| Polx noire. | 15 |
| Axonge. | 12 |
| Cantharides en poudre. | 50 |

F. S. A. une masse emplastique. (*Journal d'Anvers.*)

Sur la teinture d'ambre gris, par M. STAN. MARTIN.

Pour préparer la teinture d'ambre du Codex, on divise l'ambre dans un mortier et on le met en contact avec l'alcool. M. Stan. Martin assure que cette teinture se conserve mieux et ne laisse rien déposer, et qu'enfin son odeur est plus suave lorsque, au lieu de piler l'ambre gris, on le porphyrise; mais comme la porphyrisation de l'ambre se fait mal, l'auteur conseille de le porphyriser avec du grès lavé. Dans aucun cas, il ne faut employer, dit-il, la chaleur pour préparer la teinture d'ambre, comme le proposent quelques pharmacopées.

Sur la falsification de la Cire, par M. DULLO.

La cire blanche du commerce est quelquefois mélangée avec de la paraffine. M. Landolt a déjà indiqué, pour reconnaître cette fraude, l'acide sulfurique fumant qui désorganise la cire sans toucher d'une manière sensible à la paraffine. M. Dullo considère l'éther comme le meilleur moyen pour découvrir la paraffine; l'éther dissout environ cinquante pour cent de cire. Si donc il se dissout dans ce liquide une plus forte proportion de la cire à examiner, c'est une preuve qu'elle est falsifiée par la paraffine.

Pour déceler la cire du Japon, le procédé le plus simple consiste à faire bouillir pendant une minute dix grammes de cire avec 120 grammes d'eau et 1 gramme de soude; s'il existe de la

cire du Japon, il se forme immédiatement un savon qui, après refroidissement, se solidifie lentement. La cire des abeilles ne se saponifie pas dans ces conditions, et elle se sépare avec sa dureté naturelle. Le savon de cire du Japon est du reste bien différent de celui que l'on obtient avec la stéarine et la soude; tandis que ce dernier est visqueux et gluant, le premier forme une sorte d'onguent parsemé de grumeaux très-fins. Il est impossible de confondre les deux savons quand on les a vus une fois.

L'auteur a rencontré dans le commerce des cires jaunes qui ne contiennent que fort peu de cire d'abeilles, et qui sont formées pour la plus grande partie, de cire du Japon, de stéarine et d'un peu de paraffine jaunies par du curcuma. Pour reconnaître ce mélange, M. Dullo conseille de faire bouillir cette cire avec une petite quantité de solution de soude caustique; le savon qui se forme alors acquiert une couleur brune, tandis qu'avec la cire jaune pure le mélange prend une couleur jaune pâle (*Journal d'Anvers*).

Emplâtre ou sparadrap révulsif au thapsia, par M. DESNOIX.

| | |
|----------------------------|-----|
| Colophone. | 150 |
| Cire jaune. | 180 |
| Résine élémi. | 125 |
| Térébenthine. | 50 |
| Résine de thapsia. | 35 |

On fait fondre les trois premières substances, on ajoute la térébenthine et la résine du thapsia (*thapsia garganica*), on passe à travers un linge et on étend en sparadrap.

On peut colorer cet emplâtre afin de le distinguer du sparadrap ordinaire. (*Union pharm.*)

Formule du collodion médicinal, par M. le D^r. ROBERT LATOUR.

| | |
|---------------------------------|----|
| Éther sulfurique à 65°. | 80 |
| Alcool à 90° C. | 20 |
| Fulmi-coton. | 7 |
| Huile de ricin. | 7 |

Dissolvez le fulmi-coton dans le mélange d'alcool et d'éther, et ajoutez l'huile de ricin. (*Union méd.*)

Pilules contre la constipation, par le D^r TROUSSEAU.

| | |
|---------------------------|---------------|
| | gr. |
| Aloès. | 1,00 |
| Extrait de coloquinte. . | 0,20 |
| — rhubarbe. . . | 1,00 |
| Gomme gutte. | 1,00 |
| Extrait de jusquiame. . . | 0,25 |
| Essence d'anis. | Deux gouttes. |

Pour 20 pilules argentées.

Une au commencement du repas du soir. Lorsque leur action est trop rapide, il faut les administrer le matin au premier repas. Si elles agissent avec lenteur, en en prend une au commencement des deux repas, et quand elles troublent la digestion, on les prend au moment du coucher.

T. G.

SOCIÉTÉ DE SECOURS DES AMIS DES SCIENCES

Séance publique annuelle du 8 mai 1865.

La *Société de secours des Amis des Sciences* a tenu le jeudi 4 mai, sa troisième séance publique annuelle dans le grand amphithéâtre de la Faculté des lettres, à la Sorbonne, sous la présidence du maréchal Vaillant, membre de l'Institut.

Le président, après avoir remercié l'auditoire de son empressement à se rendre à l'appel du conseil de la Société, a donné la parole au secrétaire, M. Félix Boudet, qui a rendu compte de la gestion du conseil d'administration pendant l'exercice 1864.

M. Troost, professeur de chimie au lycée Bonaparte, a ensuite dans une leçon qui a très-vivement intéressé l'Assemblée, exposé les propriétés les plus remarquables du magnésium, qui a pris depuis quelque temps une place importante dans l'industrie.

La découverte du magnésium date de l'année 1828, l'hon-

neur en appartient tout entier au directeur de l'Ecole supérieure de pharmacie de Paris, M. Bussy, membre de l'Institut; l'Assemblée, par ses applaudissements, a rendu un juste hommage à cette mémorable conquête de la science, et à la création toute récente de la métallurgie du magnésium, qui a été la conséquence des beaux travaux de M. Henri Sainte-Claire Deville, et du capitaine Caron, sur les propriétés de ce métal.

M. Blanchard, membre de l'Institut, a terminé la séance par un remarquable éloge d'Isidore Geoffroy Saint-Hilaire, ancien membre du conseil d'administration de la *Société des Amis des sciences*, et l'un de ses plus dévoués bienfaiteurs.

Nous publions ici un extrait du compte rendu de M. Félix Boudet.

« Il y a un an, à pareille époque, un savant professeur exposait devant vous la vie et les travaux d'un naturaliste éminent, dont la Société honorait la mémoire par cet hommage solennel, après avoir assuré à sa veuve une juste indépendance.

« Nous étions tous sous le charme de cette parole élégante, de cette éloquence sympathique qui animait de sa chaleur pénétrante les détails même les plus abstraits de la science.

« Il était là, Messieurs, à cette place, ce collègue si digne de tous nos regrets; plein de vie et d'ardeur, tout semblait lui promettre un long et heureux avenir.

« Sa carrière jusqu'alors avait été pleine de labeurs et de sacrifices, mais il gravissait encore le versant oriental de la vie, et il voyait briller au sommet les splendides rayons des plus hautes espérances.

« Nourri de ces patientes et profondes études qui sont le privilège des caractères fortement trempés, il avait préparé dès longtemps l'abondante moisson de découvertes et d'idées fécondes qu'il allait successivement signaler dans ses leçons et dans ses ouvrages.

« La mort a tout à coup arrêté la source vive de tant de progrès qu'il allait accomplir, elle a glacé sur ses lèvres cette parole qui rappelait les plus mémorables époques de la vieille Sorbonne, et cette éloquence du cœur avec laquelle il revendiquait pour l'homme une supériorité incomparable sur toutes

les créatures, et le rayonnement de la suprême intelligence éclatant sur sa face sublime.

« Frappé comme d'un coup de foudre, son génie s'est éteint au moment où il voyait luire des jours plus sereins pour lui et sa jeune famille, à laquelle il n'a laissé que son nom. Ah! du moins, lorsque ses dernières pensées se tournaient avec confiance vers la miséricorde divine, il a pu avoir cette consolation que le patrimoine des savants ne ferait pas défaut à sa veuve et à ses enfants, et qu'il pouvait sans inquiétude les léguer à la *Société des Amis des sciences*. Ce touchant héritage nous l'avons accepté en votre nom, Messieurs, et nous avons voté, avec une douloureuse sympathie, un secours annuel de 2,000 fr. en faveur de M^me Gratiolet et de ses trois enfants.

« Après les noms de Gerhardt et d'Auguste Laurent, quel nom plus populaire à inscrire dans nos annales que celui de Gratiolet, quelle preuve plus frappante de l'utilité de notre Société que cette grande infortune, et quelle douceur pour nous de pouvoir en tempérer la poignante amertume.

« Ce n'est pas tout, Messieurs. Vous n'avez pas oublié cette émotion profonde qui s'est produite à la nouvelle que Gratiolet avait cessé de vivre, vous savez de quels regrets sa dépouille mortelle a été accompagnée jusqu'au champ du repos; cette émotion si vive ne s'est pas bornée à des témoignages éphémères; ses amis, ses collègues, ses admirateurs, réunis dans une pensée généreuse, ont constitué pour ses trois enfants un fonds commun de 25,000 fr., et dans leur sympathique prévoyance pour notre œuvre, ils ont voulu réserver la nue propriété de cette petite fortune à la *Société des Amis des sciences*, en cas de décès des enfants en état de minorité ou de non mariage.

« Enfin, le ministre de l'instruction publique, jaloux de rendre à la mémoire du professeur éminent dont il avait, avec tant de bonheur, applaudi l'éloquence, a fait inscrire M^me Gratiolet sur son budget spécial pour une pension viagère de 1,200 fr.

« Honneur à notre temps, Messieurs; les vaillants soldats de la science peuvent désormais se livrer à leurs luttes fécondes pour asservir les forces de la nature, ils peuvent s'élancer à la conquête de nouvelles découvertes; ils n'ont plus à redouter

l'ingratitude et l'abandon, leurs noms ne sont plus un héritage stérile pour leurs familles.

« Honneur à l'illustre Thénard qui a inauguré cette ère nouvelle, qui, au nom de la justice et des véritables intérêts de la science, a fait appel à l'association et à sa libre initiative, et qui a placé désormais les savants et leurs familles sous la sauvegarde de la reconnaissance nationale.

« Le nom de Gratiolet n'est pas le seul que notre conseil ait inscrit pendant le dernier exercice sur la liste de nos pensionnaires. »

Le conseil a voté en outre pour la veuve et les six enfants de M. Dumesme, professeur de travaux graphiques à l'École Normale et au lycée Bonaparte, un secours de 1000 francs.

Pour Madame Orengo, fille de Nicolas Seringe, professeur de botanique à la Faculté des sciences de Lyon, 600 francs.

Pour les deux jeunes enfants de Charles Tissier, chimiste à Rouen, 600 francs.

Pour la veuve de M. Blanchet, géomètre éminent, 700 francs.

« Vous le voyez, Messieurs, la Société continue à remplir la grande et noble mission qu'elle a reçue de son fondateur. Véritable providence des savants, ce n'est jamais en vain qu'ils l'invoquent; de leur vivant elle les soutient, elle les encourage au milieu des difficultés matérielles de la vie, elle est leur espérance et leur garantie pour l'avenir de leurs familles, et la sécurité qu'elle leur inspire favorise les progrès de la science, en leur donnant cette liberté d'esprit qui est si nécessaire pour la recherche de la vérité.

« Ainsi elle ne se borne pas, comme on n'a pas craint de le prétendre, à donner au corps la subsistance de chaque jour, elle pourvoit en même temps à la vie de l'intelligence.

« Et d'ailleurs, que n'avons-nous pas fait pour concourir au mouvement scientifique de notre temps? Qui donc avant nous avait imaginé et réalisé ces grandes solennités littéraires et scientifiques qui, sous la vive impulsion du ministre de l'instruction publique, se sont rapidement propagées dans toute la France?

« N'est-ce pas nous qui en avons pris l'initiative en 1860 dans la salle d'encouragement, où nous avons eu le bonheur d'entendre M. Dumas, reparaissant avec son incomparable talent

dans la chaire du professeur pour rendre hommage aux grandes découvertes de Thénard? N'est-ce pas nous qui avons en quelque sorte consacré ces solennités par d'éclatants succès dans ce grand amphithéâtre de la Sorbonne, où nous célébrons aujourd'hui notre 8^e anniversaire? N'est-ce pas nous enfin qui avons provoqué les brillantes leçons de M. Jamin sur les découvertes de MM. Kirchhoff et Bunsen, de M. Debray sur les sources de la lumière, de M. Lissajous sur l'acoustique, et les remarquables éloges dans lesquels MM. Wurtz, Bertrand et Gratiolet ont si éloquemment retracé la vie et les travaux des Gerhardt, des Laurent, des Sénarmont et des Dujardin?

« N'est-ce pas là, Messieurs, avoir utilement servi la science et distribué le pain de l'intelligence?

« C'est par nos œuvres, c'est par l'importance de nos bienfaits que la Société a pu développer sa prospérité et assurer l'accroissement continu de ses recettes. »

« Il résulte de l'examen de notre situation financière à la fin de l'exercice de 1864 que notre capital, qui n'avait acquis que 18,364 fr. en 1863, s'est accru en 1864 de 26,411 fr. 75, et qu'il a ainsi atteint le chiffre de 268,774 fr. 65; que le produit total de nos recettes s'est élevé cette même année à 59,213 fr. 90, représentés par 47,646 fr. de dons et souscriptions, et par 10,567 fr. 90 de revenu, et enfin que nous avons distribué en secours 25,665 fr. au lieu de 21,046 fr. 70, que nous avons employés à cette destination en 1863.

« Nous avons lieu de nous applaudir, sans doute, de ces heureux résultats; mais aussi, Messieurs, que de charges nouvelles viennent de s'ajouter à nos charges anciennes? Nous sommes à peine parvenus au tiers de l'année, et déjà près de 4000 fr. accordés en secours ont presque épuisé nos ressources disponibles pour 1865.

« Si toujours prêt à faire le plus noble usage de sa grande fortune, M. Siaber a offert à la société un nouveau don de 3000 fr. si nos dévoués correspondants des départements ont fait une active et fructueuse propagande, ce n'est pas, il faut bien le reconnaître, en gagnant seulement chaque année quelques centaines de souscripteurs que nous pouvons sortir de cette situation précaire, c'est par milliers qu'il faudrait en augmenter le nombre,

c'est par le concours unanime de tous les hommes qui cultivent les sciences ou qui en exploitent les découvertes, ou qui en recueillent particulièrement les bienfaits, que nous pourrions arriver à une situation digne de notre but, digne de notre fondateur.

« Ah ! si chacun de nous voulait regarder autour de lui, signaler à ses amis notre existence et nos besoins, parler de la noble mission que nous avons à remplir et du bien que nous avons fait, montrer la liste des veuves et des orphelins que nous avons adoptés, des savants que nous avons encouragés, rappeler les mémorables travaux des Gerhardt, des Laurent, des Dujardin, des Gratiolet; assurément le nombre de nos souscripteurs serait bientôt doublé, et la France pourrait s'enorgueillir d'avoir dignement répondu à l'appel de Thénard.

« Et pourquoi n'en serait-il pas ainsi ? Il appartient aux amis des sciences de montrer tout ce que l'on peut obtenir de la puissance de l'association, inspirée par la reconnaissance des plus éminents services et la sympathie pour les plus nobles infortunes. »

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL

*De la séance de la Société de pharmacie de Paris,
du 3 mai 1865.*

Présidence de M. TASSART, vice-président

Le procès-verbal de la séance précédente est lu et adopté.

M. le secrétaire général donne lecture de la correspondance.

La correspondance manuscrite se compose :

1° D'une lettre de M. Gastinel, professeur de physique au Caire, relative à la culture de l'opium en Égypte; 2° d'une lettre de M. Stanislas Martin relative à l'essence de *thuya* et à l'écorce d'un grand arbre encore inconnu.

La correspondance imprimée comprend :

1° Un journal italien de médecine et de chirurgie; 2° le Bulletin de la Société de prévoyance des pharmaciens de la Seine; 3° la Revue d'hydrologie médicale; 4° le Journal de pharmacie

et de chimie; 5° le Journal de chimie médicale; 6° le *Pharmaceutical journal*; 7° la Gazette médicale d'Orient; 8° le Journal de pharmacie de Lisbonne; 9° quatre numéros de la Réforme pharmaceutique; 10° une circulaire de la Société des pharmaciens de l'ouest de la France qui informe la Société de pharmacie de Paris du choix de la ville de Rennes comme siège de la neuvième session du congrès.

A propos de cette dernière circulaire, M. Schaeffèle émet le vœu que la Société de Paris soit représentée au congrès par un ou plusieurs de ses membres.

A la suite de quelques observations présentées par MM. Bussy Blondeau père, Desnoix et Boudet, M. le président invite les membres qui seraient désireux d'assister à ce congrès à faire connaître leurs noms avant le 1^{er} août prochain, pour qu'ils puissent recevoir une délégation de la Société.

M. le président annonce à la Société que M. de Vry, l'un de ses correspondants étrangers, assiste à la séance.

M. Guibourt, au nom d'une commission composée de MM. Boudet, Boudaut, Regnault et Lucien Corvisart (ce dernier à titre officieux) donne lecture de la première partie de son rapport relatif à la pepsine.

A la suite de cette lecture M. Gaultier de Claubry prend la parole pour déclarer que les qualités de la pepsine peuvent varier suivant l'espèce et le genre d'alimentation des animaux. Il informe la Société de l'entrée en France de divers échantillons de pepsine allemande présentant l'aspect d'écailles. Il insiste sur la propriété que possède la glycérine de conserver la fibrine sans altération.

M. Leconte déclare que les qualités de la pepsine varient suivant l'espèce animale employée, l'état de vacuité ou de plénitude de l'estomac, et considère la sécrétion du suc gastrique comme intermittente.

M. Guibourt répond qu'il n'est pas question dans son rapport d'une pepsine extraite de l'estomac de divers animaux, mais seulement de l'estomac du mouton et qu'il sera toujours aisé d'opérer avec les caillottes de ces animaux.

M. Leconte affirme qu'on ne peut savoir à quelle époque la digestion d'un ruminant est terminée et que des bœufs, par

exemple, sont morts d'inanition alors qu'ils avaient encore une quantité considérable d'aliments dans la panse.

M. Boudet met en lumière l'importance considérable du rapport de M. Guibourt, et s'attache surtout à démontrer qu'il résulte des faits consignés dans ce travail la preuve incontestable qu'il est possible de produire une substance active et douée des propriétés qu'on a assignées à la pepsine. Il exprime le vœu que le rapport et les dernières expériences soient terminées le plus tôt possible.

M. Leconte propose de remplacer, pour les essais de la pepsine, la fibrine du sang par du blanc d'œuf coagulé.

M. de Vry croit que l'emploi du blanc d'œuf coagulé sera une cause sérieuse d'erreur, attendu que cette substance se dissout, à + 40 dans l'eau même faiblement acidulée, et sans l'intervention d'aucune trace de pepsine.

M. Reveil propose d'employer la fibrine du sang de porc, comme plus constante dans sa composition.

A la suite de cette discussion, la Société décide qu'elle s'en rapporte à la commission pour terminer ses expériences et prendre des conclusions.

M. Reveil présente de la part de M. Berjot de Caen, un échantillon remarquable d'extrait de ratanhia préparé dans le vide ; le même membre présente une liqueur d'une couleur rouge, très-foncée, obtenue par la simple action de l'ammoniaque sur le marc de ratanhia épuisé par l'eau. Il pense qu'en raison de son intensité, la matière colorante ainsi produite pourra trouver quelque application à l'industrie.

La séance est levée à quatre heures un quart.

*Circulaire concernant le prochain congrès des Sociétés
de pharmacie de France.*

Rennes, le mars 1865.

MONSIEUR ET HONORÉ CONFRÈRE,

Le Congrès des Sociétés de pharmacie de France, réuni en 1864 à Strasbourg, a désigné Rennes pour être, en 1865, le siège de la 9^e session des Congrès.

La société des pharmaciens des Côtes-du-Nord et celle des pharmaciens d'Ille-et-Vilaine réunies, se sont déjà préoccupées de préparer à la pharmacie française une réception digne de celles qui l'ont précédée. Une nouvelle circulaire vous donnera des détails à ce sujet, mais l'autorisation de M. le Préfet d'Ille-et-Vilaine, que nous avons obtenue, nous permet de vous prévenir à l'avance que les séances auront lieu les 16, 17 et 18 août prochain.

Nous avons pensé, Monsieur et honoré Confrère, qu'il suffirait de vous faire part de ces dispositions pour nous assurer votre concours. L'état de crise que traverse la pharmacie n'est-il pas un motif assez puissant pour stimuler votre zèle ! Et les questions mises à l'ordre du jour par le Congrès de Strasbourg ne sont-elles pas pour la profession d'un intérêt assez immédiat pour que chacun se mette à l'œuvre !

Ces questions sont les suivantes :

1° *L'organisation des Congrès des Sociétés de pharmacie doit-elle être modifiée, en accueillant à l'avenir les votes de tous les pharmaciens présents à la réunion, les votes des pharmaciens non délégués devant compter pour leur valeur individuelle, tandis que ceux des délégués compteraient pour autant de voix qu'ils représenteraient de membres dans la Société qui leur a donné ses pouvoirs.*

2° *Des élèves en pharmacie, du stage, des moyens de le rendre utile, sérieux et certain.*

3° *Des caisses de retraite et de secours ; études sur les moyens pratiques pour arriver à la réussite des décisions prises par les Congrès précédents.*

4° *Histoire des alcaloïdes, de leurs préparations, de leurs propriétés toxiques et des recherches chimico-légales qui s'y rattachent.*

5° *Histoire des genres Rumex, Fumaria, au point de vue pharmacologique, c'est-à-dire, étude de ces genres s'appuyant, soit sur les effets thérapeutiques, soit sur l'analyse chimique, soit sur la tradition médicale, soit sur tout cela en même temps pour fixer les espèces à préférer pour l'usage de la pharmacie.*

6° *Histoire des tannins.*

Nous invitons les Sociétés de pharmacie, et chacun de nos

Confrères en particulier, à traiter ces questions par écrit, et à venir nous apporter dans la discussion le tribut de leur science et de leurs lumières.

Les mémoires devront être envoyés avant le 15 juin, terme de rigueur, et adressés à M. Destouches, président de la Société des pharmaciens d'Ille-et-Vilaine et du Comité d'organisation du Congrès.

M. Guyot, pharmacien à Saint-Brieuc, secrétaire général du même Comité, sera seul chargé de la correspondance, et c'est à lui que toute demande de renseignements devra être adressée.

Nous prions instamment nos confrères de conserver aux travaux l'ordre indiqué et de les diviser par parties, afin de faciliter le travail des commissions.

Dans l'espoir, Monsieur et honoré Confrère, que notre appel sera entendu et favorablement accueilli,

Agréez l'assurance de nos sentiments les plus distingués.

Les Membres du Comité d'organisation :

| | |
|----------------------|-------------------------------|
| <i>Le Président,</i> | <i>Le Secrétaire général,</i> |
| DESTOUCHES. | GUYOT. |

CHAUVEL, DESDOUETS, LOUVEAU, membres de la Société d'Ille-et-Vilaine.

BICHEMIN, CHAUVEL (de Quintin), HENRAY, membres de la Société des Côtes-du-Nord.

*Discours prononcé aux obsèques de M. Valenciennes,
au nom de l'École supérieure de pharmacie de Paris;*

Par M. le professeur GAULTIER DE CLAUDRY.

Messieurs,

Chaque science a son domaine, chaque époque les interprètes de l'état des connaissances qui la caractérise.

Le dernier élève de Georges Cuvier, associé journellement à ses travaux, ayant appris de lui à approfondir l'organisation des

animaux, la nécessité de sérieuses études anatomiques, comme base de la zoologie, vient de nous être enlevé.

Des voix plus autorisées que la mienne vous ont appris le caractère et la nature des travaux du savant auquel nous adressons un dernier adieu, et ne me laissent autre chose à faire que glaner dans le champ qu'ils ont parcouru et dans lequel la nature de leurs propres travaux les rendaient si bons juges.

Sera-t-il dit qu'au milieu de ce concert de voix des représentants de notre premier corps savant et de ce muséum auquel a si longtemps appartenu le collègue que nous venons de perdre, l'École supérieure de pharmacie qui l'a compté dans son sein, restera muette en ce jour de deuil?

Elle aussi doit payer son tribut au savant que vient de frapper la mort. Organe de ses regrets j'y joins ceux que de longues relations me font éprouver en ce triste moment.

De grands génies, des hommes qui ont illustré la science et laissé un nom glorieux entre tous sont pour ainsi dire entrés en conquérants dans son domaine sans que rien fît présager leurs destinées; pour d'autres la carrière s'est ouverte comme naturellement.

C'est au nombre de ces derniers qu'on rencontre Achille Valenciennes.

Fils d'un aide-naturaliste de minéralogie au muséum, il se trouva, dès son premier âge, dans la condition de beaucoup voir, insuffisante pour un grand nombre, favorable à ceux qui sont doués d'un esprit d'observation.

Éloigné de la capitale durant ses études scolaires qu'il fit à Rouen, les jours qu'il passait au sein de sa famille le ramenaient dans ce milieu où se sont formés tant de grands naturalistes, et ce fut chose digne d'intérêt de le trouver, à l'âge de quinze ans, revêtu encore du costume de lycéen, au laboratoire d'Étienne Geoffroy-Saint-Hilaire, avec la qualité de préparateur.

De semblables rapports ne pouvaient que développer chez le jeune Valenciennes des goûts de travail, d'exactitude dans l'observation, d'habileté dans les préparations anatomiques.

Devenu aide-naturaliste, et attaché d'abord à Lacépède puis à Duméril, il se voua d'une manière spéciale à l'étude des poissons qu'il fit ensuite si bien connaître, et aida Lamarck,

devenu aveugle, dans ses importantes recherches sur les coquilles.

Georges Cuvier travaillait alors à la deuxième édition de son *Règne animal*.

Il chargea Valenciennes du classement de l'immense collection d'ichthyologie dont il se proposait de publier ultérieurement la description; et ce fut pour notre collègue un insigne honneur d'inscrire son nom à côté de celui de l'illustre savant pour la publication de cet ouvrage monumental.

Un autre homme dont le nom brille aussi parmi les plus illustres, était lié d'amitié avec Valenciennes, l'avait choisi pour décrire une partie des riches collections recueillies durant son célèbre voyage dans l'Amérique du Sud, et lui fournissait ainsi une occasion nouvelle de se livrer à des travaux d'une grande importance.

L'amitié de Humboldt était un vrai titre de gloire.

Valenciennes gardait avec soin, de ces deux savants, des lettres qu'il montrait avec un légitime orgueil, et dans lesquelles on retrouve si bien caractérisé le langage de la science et celui du cœur.

Précieuses archives, titres d'honneur que conserveront aussi précieusement ses fils !

Maître de conférences à l'Ecole normale supérieure depuis 1830, professeur au muséum pour la chaire des mollusques, annélides et zoophytes en remplacement de Blainville depuis 1832, il succéda, comme membre de l'Académie des sciences, en 1844, à Étienne Geoffroy-Saint-Hilaire.

Lorsque, en l'an X, Fourcroy organisa l'enseignement de la médecine et de la pharmacie, parmi les quatre chaires titulaires auxquelles étaient attachés autant d'adjoints dont se composaient ces dernières écoles, désignées alors sous le nom de *Spéciales*, figurait celle d'histoire naturelle comprenant les minéraux, les végétaux et les animaux.

Devenues universitaires en 1841 sous la dénomination d'*Écoles supérieures*, aucun changement ne fut apporté dans le classement des chaires.

La place d'adjoint d'histoire naturelle étant devenue vacante

en 1856, M. Fortoul, alors ministre de l'Instruction publique, la transforma, sous le nom de zoologie, en un titulariat, auquel, suivant un usage établi pour les fonctions créées, il appela directement Valenciennes.

Par un décret qu'il avait fait rendre récemment, les membres de l'Institut peuvent, sans avoir le titre de docteur ou de pharmacien, recevoir celui de professeur dans les facultés de droit, des sciences, de médecine et dans les écoles supérieures de pharmacie.

Rien ne s'opposait donc à ce que le professeur nommé prit possession de sa chaire; mais nous le devons dire à l'honneur de notre collègue, par un sentiment de délicatesse scientifique qu'il convient de signaler et qu'on ne peut qu'approuver hautement, Valenciennes demanda instamment au ministre de retarder son installation jusqu'à ce qu'il eût pris le titre de pharmacien, à l'aide d'une thèse qu'il lui était si facile de subir, comme l'avait fait Vauquelin pour celui de docteur, quand il fut appelé à la chaire de chimie de la Faculté de Médecine.

Le ministre s'y refusa; mais le sentiment qui guida Valenciennes n'en reste pas moins digne d'éloges, et nous ne pouvons manquer de le faire connaître à sa louange.

L'enseignement doit avoir dans chaque établissement scientifique son caractère particulier : il ne s'agissait pas, pour Valenciennes, de reproduire à l'École supérieure de pharmacie, celui du muséum ou de l'École normale. Il le comprit sans peine; et, pour que nul ne pût rester dans le doute à ce sujet, dans une séance solennelle de rentrée de l'École de pharmacie, il développa le programme auquel il s'était fixé, et qui fit la base de son enseignement.

Une fois seulement sa scrupuleuse exactitude à satisfaire aux devoirs de sa chaire resta en défaut : la maladie l'avait retenu sur un lit de douleur.

La triste cérémonie qui nous réunit aujourd'hui ne prouve que trop combien était fondée la crainte de ne plus le voir les accomplir à nouveau.

MINISTÈRE DE LA GUERRE.

*Concours pour l'admission aux emplois de pharmacien stagiaire
à l'École du Val-de-Grâce.*

Ce concours aura lieu à Strasbourg le 7 décembre 1865, à Montpellier le 15, et à Paris le 21 du même mois.

Les conditions d'admission sont les suivantes : 1^o être pharmacien de première classe; 2^o être exempt de toute infirmité; 3^o n'avoir pas dépassé l'âge de vingt-huit ans.

La durée du stage est d'un an.

Les stagiaires reçoivent des appointements fixés à 2,160 francs par an et une indemnité de 500 francs.

Au terme de leur stage, ils obtiennent le grade de pharmacien aide-major de deuxième classe et ils passent à la première classe après deux années de grade.

(Voit le *Moniteur universel* du 21 mai 1865, pour les formalités préliminaires et la nature des épreuves.)

Souscription pour la statue de VAUQUELIN.

| | |
|--|-----------|
| Produit des Souscriptions précédentes. | 4,092 fr. |
| Souscriptions diverses, dont le produit a été remis au trésorier par M. Dorvault. | 1,000 |
| M. E. Marchand de Fécamp. | 10 |
| | <hr/> |
| | 5,102 |

REVUE MÉDICALE.

De l'identité d'origine de la gravelle, du diabète et de l'albuminurie; par M. le docteur Félix ROUBAUD, inspecteur des eaux minérales de Pouques.

L'auteur, dans un mémoire présenté à l'Institut le 25 mars 1865, se propose la démonstration des deux propositions suivantes :

1° Ni la gravelle, ni le diabète, ni l'albuminurie, ne sont des maladies de l'appareil urinaire;

2° Ces trois états morbides sont des manifestations diverses d'un trouble dans la digestion ou la nutrition, et la diversité d'expression que revêt ce trouble, tient aux conditions dans lesquelles il se développe.

Il ne revendique pas d'ailleurs la priorité de l'idée contenue dans la première proposition, dont la solution, dit-il, lui a été singulièrement facilitée par les travaux modernes.

Pour l'albuminurie, il s'appuie sur les recherches de MM. Gubler et Jaccoud, après beaucoup d'autres, et se range à la doctrine qui voit dans cette affection, non une altération anatomique des reins, mais un trouble quelconque de la fonction de nutrition.

Pour le diabète, il trouve, quelle que soit la théorie proposée sur l'origine de la présence du sucre, un accord unanime à reconnaître que le rein n'est qu'un émonctoire, et que la cause de la glycosurie doit être cherchée ailleurs que dans une lésion anatomique ou un trouble fonctionnel de cet organe.

Quant à la gravelle, tout le monde est d'accord que l'urée n'est pas le produit d'une sécrétion véritable, et qu'elle est simplement séparée du sang par les reins.

L'urée, tout le monde le sait, est le produit excrémentiel de la combustion des matières albuminoïdes; mais lorsque cette combustion est incomplète ou imparfaite, le produit excrémentiel n'est plus l'urée, dont la solubilité est extrême, mais un corps moins avancé, selon l'expression des physiologistes, et dont la solubilité est presque nulle: l'acide urique.

La présence ou l'excès de cet acide dans l'économie, soit qu'il se répande dans nos tissus pour y constituer la goutte, soit qu'il se condense dans le foie ou l'appareil urinaire sous forme de gravelle, de pierre ou de calcul, caractérise cet état à manifestations diverses que l'on appelle la diathèse urique.

Celle-ci a un organe de prédilection, le rein, comme on voit de préférence la diathèse tuberculeuse affecter le poumon. Que l'acide urique se dépose dans les articulations pour produire la goutte, ou dans le foie pour donner naissance à la colique hépatique, on en trouvera toujours une certaine quantité dans

l'urine, selon une loi posée par M. Roubaud, dans ces termes : pas de diathèse urique sans manifestation du côté de l'appareil urinaire.

En vertu de ce que l'auteur est disposé à formuler comme une seconde loi, la diathèse urique n'affecte jamais à un égal degré les différents organes que nous venons d'indiquer : il semble y avoir sous ce rapport une sorte d'antagonisme dont nous trouverons l'explication dans la seconde partie de ce travail.

Celle-ci commence par la proposition suivante :

« La gravelle, le diabète et l'albuminurie sont des manifestations diverses d'un trouble dans la digestion ou dans la nutrition, et la diversité d'expression que revêt ce trouble tient aux conditions dans lesquelles il se développe. »

M. Roubaud s'étayant des travaux des physiologistes modernes, admet la division des aliments en ceux qui sont azotés, et ceux qui ne le sont pas, et subissant pour être assimilés un travail analogue, sinon identique.

Deux produits ultimes de la digestion, l'un l'albumine, représente l'ensemble de toutes les substances azotées ou albuminoïdes; l'autre la glycose, représente l'ensemble de toutes les substances non azotées ou féculentes : une troisième classe de substances, les graisses, ne figurent pas dans cette analyse de la digestion, n'ayant pas de rapport au sujet qui nous occupe.

L'albumine et la glycose doivent subir une dernière métamorphose sous l'action de l'oxygène, et être soumis, comme on dit communément, à la combustion de la respiration.

Les produits qui résultent de cette combustion sont nombreux; les uns doivent servir à la révivification des tissus, les autres sont destinés à être expulsés.

Parmi les produits excrémentitiels des matières albuminoïdes, figurent surtout l'urée et l'acide urique; tandis que l'eau et l'acide carbonique représentent surtout ceux de la combustion de la glycose.

Les reins sont les organes d'excrétion des produits excrémentitiels de la combustion des substances albuminoïdes; tandis que les poumons et la peau sont les organes d'excrétion des produits excrémentitiels de la combustion des substances non azotées.

De ces considérations physiologiques, il résulte que l'action comburante de l'oxygène du sang est indispensable pour la transformation de l'albumine et de la glycose; que ces produits viennent du dehors, où se forment dans l'intimité de nos tissus.

Comme toutes les actions vitales, la combustion de la respiration peut être entravée, diminuée, suspendue même, soit séparément à l'endroit de l'albumine ou de la glycose, soit simultanément sur le produit albuminoïde et sur le produit féculent.

Dans le premier cas, il y aura albuminurie.

Dans le second il y aura diabète.

Et dans le troisième cas, il y aura tout à la fois albuminurie et diabète, ainsi que l'ont observé MM. Bouchardat, Rayet, Lécadre, Marchal, etc.

Examinant ensuite les altérations organiques observées sur les individus affectés d'albuminurie et de glycose, M. Roubaud n'en trouve aucune à laquelle ces troubles des sécrétions puissent être raisonnablement attribués : « En résumé, dit-il, si dans les trois états morbides que nous étudions, il est impossible de constater sur un organe quelconque une lésion anatomique primitive pouvant donner raison des phénomènes observés, il faut bien renoncer à toute idée de localisation et admettre un trouble général dans les fonctions assimilatrices. »

Quelle est la cause commune à ces trois états ? c'est selon M. Roubaud, l'acide urique.

Pour la gravelle : je l'admets avec lui et avec tout le monde.

Pour le diabète, l'auteur accepte la théorie proposée par M. Marchal de Calvi, préparée par celle de M. Mialhe, l'insuffisance de l'alcalinité du sang, capable d'empêcher la décomposition de la glycose et due à la présence de l'acide urique en excès. Ici j'avoue ne pas trouver dans le travail que j'ai analysé une démonstration suffisante.

Quant à l'albuminurie, j'avoue ne voir qu'une hypothèse, et avoir cherché inutilement des arguments à l'appui du rôle que M. Roubaud veut faire jouer à l'acide urique dans la production de cette maladie, théorie dont M. Mercier serait le promoteur. Une proportion normale d'acide urique favorise la décomposi-

tion de l'albumine en fibrine et en urée. Un excès produit au lieu d'une lente décomposition, des précipités albumineux qui engorgeant les vaisseaux sanguins produiront l'anasarque et l'hydropisie qui caractérisent les débuts de l'albuminurie.

Je ne critique pas, je ne discute pas, les limites de cet article ne me le permettent pas, je donne seulement mon impression après une lecture attentive. Je ne crois pas que M. Roubaud ait établi comme il le pense une communauté d'origine entre la gravelle, le diabète et l'albuminurie. Les arguments tirés de l'analyse chimique seraient-ils mieux établis, l'observation clinique résisterait à admettre cette identité.

Sous cette réserve nous félicitons l'auteur de la voie vraiment scientifique où il est entré en recherchant une cause commune à des maladies qu'il a vues guérir par un même traitement, la médication alcaline thermale de Pougues, et pour faire connaître exactement sa pensée nous donnons les conclusions par lesquelles il termine son travail :

1° La gravelle, le diabète, et l'albuminurie ne sont point des maladies de l'appareil urinaire.

2° Les lésions anatomiques que, dans le cours de ces maladies, on rencontre sur les organes de cet appareil, sont ou étrangères ou consécutives à l'affection, dans l'immense majorité des cas.

3° L'étiologie de ces trois affections se trouve dans une cause plus générale, dans une altération du sang.

4° Cette altération du sang est constituée par un produit excrémentitiel en excès, l'acide urique qui, selon des conditions spéciales qui le forcent à rester insoluble ou à agir soit sur la glycose, soit sur l'albumine du sang, détermine tantôt la gravelle ou la goutte, tantôt le diabète et tantôt l'albuminurie.

5° L'exposition des circonstances qui font varier le mode d'action de l'acide urique sera le sujet d'un prochain mémoire.

6° La formation ou excès de l'acide urique, c'est-à-dire l'évolution de la diathèse urique, doit être rapportée aux troubles de la digestion ou de la nutrition qui rendent les produits albuminuriques incapables d'une combustion complète.

7° C'est en poursuivant la constitution scientifique de l'hydropologie médicale que je suis arrivé aux considérations qui pré-

cèdent et que légitiment de nombreuses observations recueillies aux eaux minérales de Pougues.

Traitement de la gale par l'huile de pétrole, par le D^r DECAISNE, médecin principal à Anvers (Belgique).

Il consiste à appliquer sur la peau du galeux une légère couche d'huile de pétrole. On ne doit ni frictionner ni frotter, mais étendre l'huile; en un mot, enduire simplement la peau.

Une seule onction suffit d'ordinaire pour faire pénétrer l'huile dans les sillons creusés par l'insecte de la gale (*acarus scabiei*) et pour tuer instantanément l'animal sans produire la moindre éruption.

Les émanations de l'huile de pétrole suffisent pour détruire les sarcoptes qui existent dans les vêtements, sans salir les vêtements comme le soufre.

Les personnes qui redoutent l'odeur de l'huile de pétrole peuvent la remplacer par l'huile essentielle de lavande ou prendre un bain après l'emploi de la première.

Économie, simplicité, propreté; nous reconnaissons ces trois avantages au traitement proposé par le docteur Decaisne. Nous ne faisons pas aussi bon marché que lui de l'odeur du médicament, bien plus désagréable que celle du soufre. Quant à l'efficacité, c'est à l'expérience à prononcer. (*Gaz. méd.*)

Du siège des combustions respiratoires; par MM. ESTOR et SAINT-PIERRE.

I. L'opinion qui règne aujourd'hui dans la science veut que les combustions respiratoires se passent dans les capillaires généraux, ou plus spécialement dans les capillaires des muscles. Certains même ont admis qu'elle avait lieu dans la molécule des tissus. Dans le travail dont nous avons l'honneur de présenter aujourd'hui le résumé et les conclusions, nous nous proposons de démontrer que l'oxygène absorbé dans le poumon est employé à produire des oxydations qui ont lieu dans tout le torrent cir-

culatoire, que ces oxydations sont même très-actives dans le système artériel; que le système des capillaires généraux, et particulièrement celui des capillaires musculaires, ne favorisent les combustions respiratoires qu'en retardant la marche du sang.

Nous insistons sur ces faits que l'acide carbonique n'est que le dernier terme des combustions respiratoires, plus complexes qu'on ne l'admet généralement; qu'il n'y a, à proprement parler, ni sang artériel, ni sang veineux, mais un seul et même liquide dans un état de mutations progressives depuis le poumon jusqu'au poumon.

II. D'après un grand nombre d'expériences sur les gaz du sang, nous calculons les variations de l'oxygène dans le sang artériel.

| | Pour 100. |
|--------------------------|-----------|
| Artère carotide. | 21,06 |
| — rénale. | 18,23 |
| — splénique. | 14,38 |
| — crurale. | 7,62 |

Ces chiffres nous démontrent que du cœur aux membres le sang artériel s'appauvrit plus en oxygène qu'en traversant les capillaires.

III. Nous démontrons par l'expérience que l'absorption de l'oxygène par un muscle détaché du corps est une propriété générale des tissus aussi manifeste dans les glandes que dans les muscles, et sans relation avec les combustions proprement respiratoires.

IV. Nos expériences nous apprennent encore que les capillaires musculaires n'augmentent la vénosité du sang qu'en retardant sa marche.

V. L'étude chimique des combustions respiratoires nous amène à les diviser en quatre classes :

- 1° Oxydations directes par simple fixation d'oxygène;
- 2° Oxydations directes causes de dédoublements;
- 3° Oxydations indirectes suites de dédoublements;
- 4° Oxydations complètes et résolution des composés et éléments ultimes, eau et acide carbonique.

VI. Dans le système artériel, les oxydations sont directes, ou indirectes suite de dédoublements. Dans les systèmes capillaire

et veineux elles sont complètes jusqu'à la destruction des composés.

VII. Dans les tissus, les phénomènes chimiques les plus fréquents sont des dédoublements dont les résultats sont quelquefois des oxydations.

Dans le sang, au contraire, les oxydations précèdent généralement les dédoublements, (*Réunion des Sociétés savantes, 1865.*)

*Sur les gaz contenus dans l'intestin des nouveau-nés ;
par le professeur BRESLAU (de Zurich).*

Dans un nombre considérable d'autopsies d'enfants nouveau-nés, j'ai remarqué, dit l'auteur, les faits suivants :

Chez les mort-nés, soit qu'ils eussent succombé pendant l'accouchement, soit qu'ils eussent subi pendant un temps plus ou moins long la décomposition putride dans l'utérus, ni l'intestin grêle ni le gros intestin ne contenaient des gaz ; par conséquent, le tube digestif des enfants mort-nés, quand on le plonge dans l'eau, soit en totalité, soit par segments, va au fond du vase et ne surnage pas. Les gaz ne commencent à se montrer dans le tube digestif que lorsque la respiration s'est établie ; ils se montrent d'abord dans l'estomac, et se propagent ensuite successivement de haut en bas. Leur présence paraît être, par conséquent, sous l'influence de la déglutition des aliments, c'est-à-dire de la déglutition d'une certaine quantité d'air. Les gaz peuvent déjà exister dans l'estomac après que l'enfant n'a exécuté qu'un petit nombre de mouvements respiratoires. A mesure que la respiration s'établit plus complètement, des gaz se montrent dans un nombre de plus en plus considérable d'anses intestinales. Il est facile de s'en assurer soit par la percussion chez des enfants vivants, soit par les ouvertures de cadavres. (*Gazette hebdomadaire.*)

VIGLA.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Dosage de l'acide carbonique des matières organiques; par M. MULDER (1). — *Idem.*, **dans les eaux minérales**; par M. FRÉSENUS (2). — *Idem.*, par M. STOLBA (3). — **Dosage volumétrique de idem.**, par M. MEYER (4). — *Même sujet*; par M. MOHR (5). — M. Mulder a trouvé le moyen de se passer du classique appareil à boules, en substituant la chaux sodée à la lessive de potasse: car il a reconnu que la première absorbe le gaz carbonique avec une rapidité qui simplifie grandement les opérations. Un tube en U ordinaire est rempli aux $\frac{7}{8}$, de chaux sodée en menus fragments, le $\frac{1}{8}$ restant reçoit du chlorure de calcium afin de recueillir l'humidité qui peut s'échapper de la chaux sodée car celle-ci s'échauffe pendant l'absorption.

Tout l'appareil monté et garni doit peser une quarantaine de grammes; il peut servir plusieurs fois à la condition d'être renforcé d'un second tube absorbant, car dès la deuxième opération, le tube primitivement employé peut ne plus suffire. La quantité de chaux sodée employée s'élève à une vingtaine de grammes.

L'eau est dosée comme d'habitude, au moyen d'un tube plein de chlorure de calcium. Toutefois, afin de pouvoir surveiller la marche de l'opération, M. Mulder fait intervenir un petit tube en U rempli de verre pilé imbibé d'acide sulfurique; pour combattre la mousse à laquelle le barbottement du gaz donne lieu, il est indispensable de boucher les branches du tube avec de l'asbeste

C'est ce procédé que M. Frésenius emploie pour doser l'acide carbonique contenu soit dans les carbonates soit dans les eaux

(1) *Zeitschr. anal. Chem.* t. I, p. 4.

(2) *Ibid.*, t. II, p. 49 et 342.

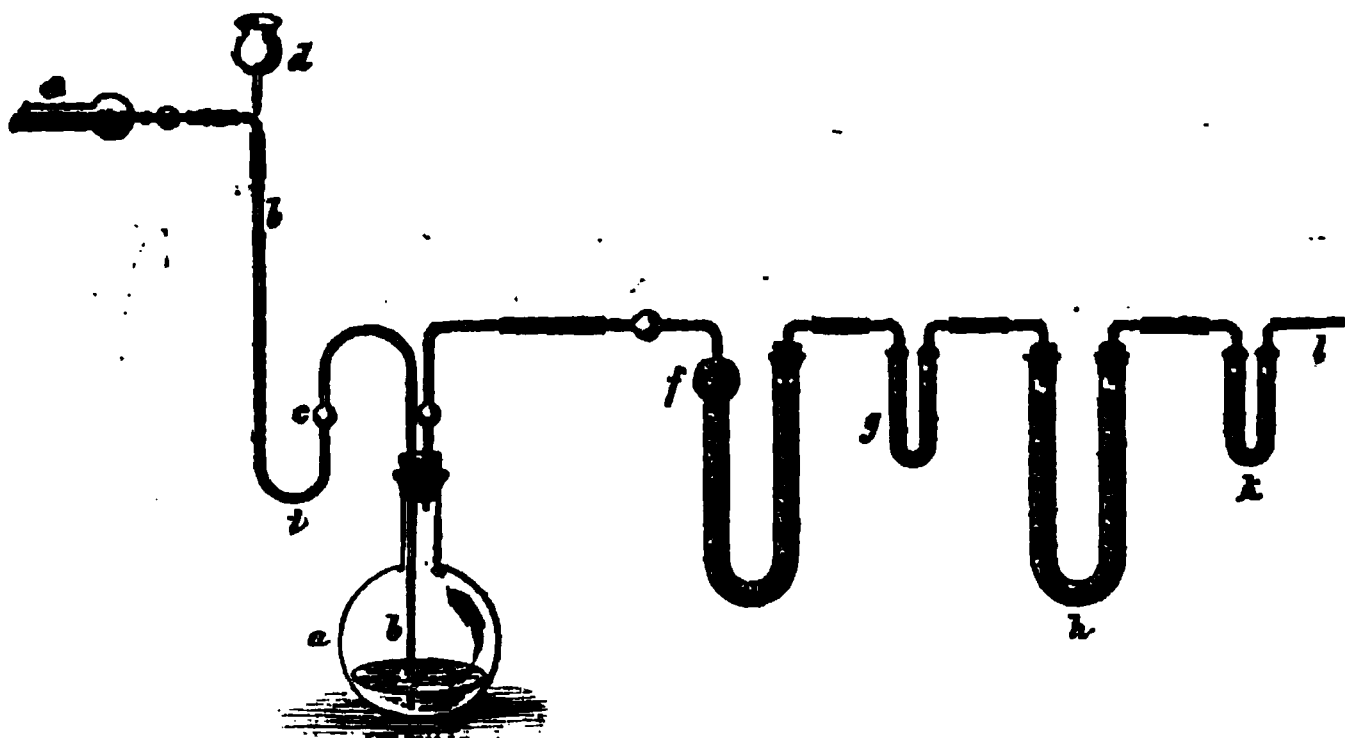
(3) *Ibid.*, t. I, p. 369.

(4) *Ibid.*, p. 237.

(5) *Ibid.*, t. III, p. 4.

minérales. Dans ce dernier cas, il fixe préalablement l'acide carbonique sur de la chaux vive. Celle-ci doit-êtré complètement décarbonatée, ce à quoi on arrive en la calcinant dans un tube sous l'influence d'un courant d'air. On la conserve ensuite par portions de 3 grammes, dans des tubes scellés à la lampe.

Pour s'en servir on commence par hydrater cette chaux, puis on l'introduit dans un ballon d'environ 300 cc. de capacité, et l'on y fait arriver la quantité d'eau minérale voulue dont on peut déterminer le poids si l'on a, au préalable, taré le ballon; on agite, puis on chauffe le ballon, et l'on ferme au moyen d'un bouchon en caoutchouc; on maintient pendant quelque temps au bain marie afin de déterminer la conversion du carbonate de chaux en carbonate cristallin, on laisse déposer, on filtre le liquide à travers un petit filtre, puis, sans laver on introduit celui-ci dans le ballon contenant le restant de substance calcaire et l'on procède au dosage de l'acide carbonique au moyen de l'appareil dont voici un croquis, avec la légende



a ballon de 300 cc., dans lequel la réaction doit se passer,

c tube contenant de la chaux sodée,

f tube en U dont l'une des branches est remplie de chlorure de calcium;

l'autre renferme de la pierre ponce mêlée de sulfate de cuivre anhydre (1). Il a pour but de fixer la vapeur d'eau et l'acide chlorhydrique.

(1) De la pierre ponce est mise à bouillir avec du sulfate de cuivre jus-

g tube contenant des fragments de verre imbibés d'acide sulfurique concentré.

h tube rempli aux $\frac{7}{8}$ de chaux sodée et au huitième de Cl Ca à la façon des tubes de Mulder.

k même tube seulement il est renversé, savoir le chlorure de calcium se trouve dans la branche intérieure et la chaux sodée dans l'extérieure.

g et *h* sont pesés ensemble.

Après que la substance a été introduite, on place le ballon sur une toile métallique; dans la courbure *i* on introduit quelques gouttes de mercure, puis on introduit par *d*, de l'acide chlorhydrique affaibli et l'on en détermine l'arrivée dans le ballon, en pratiquant en *l*, une légère aspiration. Aussitôt le gaz carbonique se dégage, ce qu'on reconnaît au mouvement qui s'opère dans l'acide sulfurique du tube *g*. L'on continue ainsi jusqu'à ce que le carbonate soit décomposé après quoi on fait arriver un peu d'eau chaude par l'entonnoir *d*, afin de laver le tube *b* ainsi que la boule *c*. Cela fait, on retire *d*, on adapte le tube *e*, on fait bouillir *a* jusqu'à ce que la première boule de *f* soit devenue chaude, puis on aspire en *l* de façon à faire passer un volume d'air qui est environ sextuple de la capacité du ballon. Enfin on détache *f*, on laisse refroidir et l'on pèse *h* et *g*. Le résultat exprime tout l'acide carbonique qui a été mis en jeu.

L'emploi de cet appareil convient au dosage de l'acide carbonique qu'il soit contenu dans les carbonates ou dans les eaux minérales. Toutefois si celles-ci renferment des bicarbonates, il est bon d'ajouter dans le ballon, un peu de chlorure de calcium en dissolution.

Le procédé préconisé par M. Mohr est basé sur l'emploi des liqueurs titrées. L'acide carbonique est fixé par la baryte dont l'excès est déterminé au moyen d'une liqueur décime d'acide oxalique. S'agit-il d'eaux minérales pouvant contenir des sulfates, on

qu'à ce que tout l'air soit expulsé; puis on soumet à la dessiccation jusqu'à expulsion complète de l'eau; en cet état, la pierre ponce est blanche; elle peut servir jusqu'à ce qu'elle ait commencé à bleuir.

Une de ses principales vertus est de fixer l'acide chlorhydrique en abandonnant une quantité équivalente d'acide sulfurique monohydraté.

L'auteur de cette disposition est M. Stolba.

ajoute un peu de chlorure de baryum. Connaissant la quantité de baryte dont l'eau de baryte s'est appauvrie on déduit facilement la proportion d'acide carbonique contenue dans la substance soumise à l'examen.

Le mémoire de M. Frésépius, contient encore un résumé critique des différents procédés proposés; c'est surtout le concours de l'ammoniaque que ce chimiste rejette à cause du carbonate d'ammoniaque qui peut se produire.

Si comme on le peut espérer, le nouveau procédé tient toutes ses promesses, il sera également à préférer aux procédés gazométriques, généralement très-circonstanciés, qui ont été, successivement proposés. Nous ne mentionnerons donc que pour mémoire l'appareil de M. Lothar Meyer, employé dans ce but, et qui paraît assez compliqué à en juger par la description sans figures, que l'auteur en donne dans le *Journal d'analyse*, indiqué plus haut.

Les parasites du cuivre; par M. REISCHAUER (1). — ~~Même~~ **sujet; par M. FLEITMANN (2).** — Sous le nom de *parasites du cuivre*, M. Reischauer comprend les corps simples qui accompagnent d'ordinaire le cuivre du commerce, et qui restent comme résidu sous la forme d'une poudre brune, lorsqu'on attaque à froid le métal par l'acide azotique moyennement concentré. Ce résidu constitue une poudre non métallique, amorphe, de couleur grise, laquelle chauffée, abandonne un peu d'eau, ainsi qu'un sublimé d'acide arsénieux.

Cette poudre résiste à l'acide chlorhydrique bouillant, mais quand on l'attaque au chalumeau par la soude et le cyanure de potassium, on obtient des globules métalliques, cassants, formés de plomb, de cuivre, d'étain, d'antimoine, de fer et de nickel (3).

La désagrégation a été opérée au creuset d'argent avec l'hy-

(1) *Polyt. Journ.*, t. CLXXIII, p. 196.

(2) *Ibid.*, t. CLXXV, p. 34.

(3) Ces résidus ne sont pas sans analogie avec ceux que MM. Millon et Commaire ont obtenus en s'occupant de l'intéressant procédé de purification

drate de potasse; le produit, traité par de l'eau, de l'acide tartrique et de l'acide chlorhydrique entre en dissolution; il s'est trouvé contenir dans les proportions suivantes, les métaux cités.

| | Sur 100 de résidu. | Sur 100 de cuivre mét. |
|--|--------------------|------------------------|
| Pb. | 10,91 | 0,21 |
| Cu. | 6,37 | 0,13 |
| Sn. | 1,79 | 0,04 |
| Sb. | 50,19 | 1,04 |
| Fe. | 1,16 | 0,02 |
| Ni. | 1,71 | 0,04 |
| Total des métaux à l'état de régule. . | 71,41 % | 1,48 % |

On y a encore trouvé de la chaux et de la magnésie.

M. Reischauer pense que le cuivre contient ces métaux à l'état de combinaison avec l'oxygène, l'antimoine serait surtout dans ce cas. Toutefois, cette question ne le préoccupe pas autant que M. Fleitmann, lequel, après beaucoup de recherches, arrivé à cette conclusion que les parasites sont, en partie du moins, contenus dans le cuivre à l'état de silicate. Il annonce, en effet, avoir reconnu que les métaux purs de même que leurs sulfures, peuvent à l'occasion, dissoudre à chaud, des silicates, sauf à les abandonner par le refroidissement. C'est ce qui explique l'insolubilité dans les acides de ce résidu contenant des métaux dont aucun ne résiste habituellement à l'action des acides azotique ou chlorhydrique.

Présence du nickel dans le plomb; par M. BAKER(1). — Du minium employé dans les cristalleries ayant donné, constamment, un verre bleuâtre, M. Baker y rechercha le cuivre ou le cobalt, mais y trouva du nickel. Le plomb de provenance anglaise, est généralement dans ce cas. Sur cinq échantillons

du cuivre qu'ils ont décrit dans ce journal, t. XLIV, p 99. On remarquera que le résidu examiné par eux, contient également un grand excès de cuivre à l'état de combinaison oxygénée.

J. N.

(1) *Polyt. Journ.*, t. CLXXV, p. 37.

d'origine variée, la proportion du nickel allait de 0,0023 à 0,0057 pour 100.

L'auteur a reconnu que le métal parasite se concentre par le patinsonage, et qu'il se réunit dans l'eau mère argentifère; toutefois, le plomb cristallisé n'en est pas complètement exempt.

A la suite d'une opération ayant donné lieu à 9 parties de plomb cristallisé pour 1 d'eau mère (plomb argentifère), en opérant sur 5 tonnes de plomb brut, on a reconnu que la proportion de nickel contenu dans cette dernière s'est élevée environ au double.

Sur la combustion lente des lignites; par M. VARRENTRAPP (1). — Alors que les marchands de combustibles prétendent que les lignites peuvent être entassés à l'air sans perdre de leur valeur calorifique, des personnes ayant d'autres intérêts soutiennent le contraire. Suivant elles, le carbone diminue, tandis que les cendres et l'eau hygrométrique augmentent. Des essais précis faits à diverses températures, permettent à M. Varrentrapp de se ranger de l'avis de ces dernières. Sa manière d'opérer consiste à faire arriver sur du lignite porté à la température voulue, un courant d'air exempt d'acide carbonique. L'air sortant de l'appareil contient de cet acide en proportion sensible; l'auteur l'a dosé au moyen de la baryte.

Il se produit de l'acide carbonique déjà à la température ordinaire, et de plus en plus à mesure que la chaleur augmente. D'après les expériences de l'auteur, il suffirait de 150°, et d'un courant d'air pour consumer, en moins de trois mois, tout le carbone contenu dans le lignite, à supposer que ce combustible fossile en renferme 64 pour 100.

Le lignite doit donc être, autant que possible, conservé dans

(1) *Polyt. Journ.*, t. CLXXV, p. 157.

(2) Ce fait connu dans la science sous le nom de « *éremacausie* » était à prévoir surtout en présence des curieuses observations faites il y a quelques années, par M. Karsten (*ce journ.*, t. XXXVII, p. 464).

un air stagnant, si on n'aime pas mieux le consommer le plus promptement possible.

Sur l'acide phosphorique des terres arables; par M. KNOP (1). — Les eaux de lessivage de la terre arable contiennent-elles ou non de l'acide phosphorique? Cette question déjà résolue négativement par M. Liebig (ce journal, t. XXXV, p. 66), ne paraît pas définitivement tranchée à M. Knop qui la soumet à une nouvelle étude expérimentale. Il opère sur des proportions de terre arable qui atteignent jusqu'à 10 kilog., les lessive soit avec de l'eau pure soit avec de l'eau contenant de 0,5 à 5 grammes de substances salines (azotates de potasse, de chaux, sulfate de magnésie) par litre, et il évapore ensuite le liquide, traite le résidu par l'acide azotique puis par un peu d'azotate d'urane, fait évaporer, chauffe au rouge afin de faire déflagrer la matière organique, l'azotate d'urane étant un excellent comburant pour ces matières.

Reprenant par de l'acide chlorhydrique le produit obtenu, sursaturant d'ammoniaque puis ajoutant de l'acide acétique, on obtient au bout de douze heures un dépôt floconneux de phosphate d'urane, s'il y a de l'acide phosphorique en présence. Mais tel n'était pas le cas de la terre examinée; elle était complètement exempte d'acide phosphorique, ce que l'auteur explique par la présence constante, dans l'eau de lessivage, d'une proportion sensible de fer, substance qui, comme on sait, est incompatible avec l'acide phosphorique dans les dissolutions neutres.

A cette occasion, l'auteur a reconnu que l'eau de lessivage de la terre arable est plus ou moins colorée suivant qu'elle a été, plus ou moins longtemps, exposée à l'air et à l'eau. De la terre tamisée, conservée pendant 2 ans à couvert mais non à l'abri de l'air, s'enrichit d'azotates et communique, en même temps, à l'eau de lessivage une teinte bien plus foncée qu'elle ne le faisait, au moment où elle a été prise dans le champ. La matière colorante est organique, les sels terreux forment avec elle un précipité insoluble, c'est probablement de l'acide fumique.

(1) *Chem. Centralbl.* 1864, p. 168.

Identité de l'hydrure d'éthyle avec le méthyle; par M. SCHORLEMMER (1). — **Synthèse des hydrocarbures de la série benzoïque**; par MM. TOLLENS et FITTIG (2). — **sur le xylène**; par M. BEILSTEIN (3). — **sur les combinaisons homologues et isomères**; par M. FITTIG (4). — **sur le méthyle-benzyle**; par le même (5). **Préparation de l'acide téréphthalique**; par M. ROSLER (6). En traitant par du sodium, équivalents égaux d'iodure de méthyle et de benzine mono-chlorée, MM. Tollens et Fittig obtinrent un hydrocarbure bouillant à 111° contenant les radicaux du méthyle et de la benzine, qu'ils appelèrent, par conséquent, méthyle-phényle

$C^{14}H^8 = \begin{cases} C^{12}H^6 \\ C^2H^2 \end{cases}$; c'est, comme on voit, de la benzine (ou hydrure de phényle $\underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Phényl.}} + H$) dans laquelle H a été remplacé par le méthylène C^2H^2 .

Or cet hydrocarbure complexe paraît identique au toluène dont il partage la composition centésimale; de plus il donne lieu aux mêmes combinaisons et aux mêmes métamorphoses.

Les auteurs ont obtenu de la même manière l'éthyle-phényle

$C^{16}H^{10} = \begin{cases} C^{12}H^6 \\ C^4H^4 \end{cases}$ point d'ébullition 133°; l'athyle-phényle

$C^{18}H^{12} = \begin{cases} C^{12}H^6 \\ C^{10}H^{10} \end{cases}$ point d'ébullition 193°.

Du moment que le méthyle-phényle est identique au toluène, l'éthyle-phényle devrait l'être au xylène, cet hydrocarbure que M. Cahours a découvert dans l'esprit de bois brut, que M. Voelckel a rencontré dans cette partie du goudron de hêtre qui se volatilise entre 130 et 150° et qu'on a retrouvée dans le goudron de houille ainsi que dans l'huile minérale de Burmah.

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXI, p. 308. — t. CXXXII, p. 264.

(2) *id.*, t. CXXXIII, p. 32.

(3) *ib.*, p. 47.

(4) *Chem. Centralbl.*, 1865, p. 104.

(5) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXXIII, p. 47.

(6) *ib.*, p. 41.

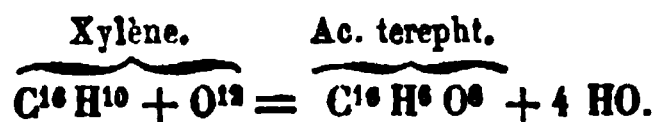
MM. Tollens et Fittig doutent de cette identité des deux hydrocarbures et avec raison, ainsi que vient de le reconnaître M. Beilstein. Frappé des contradictions qui règnent au sujet des propriétés du xylène, ce chimiste a soumis à une vérification attentive toutes les assertions qui s'y rapportent, et reconnu d'abord que l'éthylephényle n'est qu'isomère avec le xylène mais non identique.

Et que le soi-disant nouvel hydrocarbure de M. Béchamp (*C. R.* LIX p. 47) n'est que du xylène.

Cependant le xylène paraît identique avec le méthylebenzyle $\left\{ \begin{array}{l} C^{14} H^7 \\ C^8 H^8 \end{array} \right.$. Ce dernier vient d'être obtenu par MM. Fittig

et Glinzer en traitant par du sodium, un mélange formé de toluène brômé et d'iodhydrate de méthylène. Ces deux hydrocarbures xylène et méthylebenzyle, se ressemblent par les propriétés physiques et par les propriétés chimiques, et jusqu'ici, les auteurs n'ont pu trouver de différence entre eux.

Oxydé par l'acide chromique le toluène donne de l'acide benzoïque. D'après cela le xylène devrait donner de l'acide toluylque; c'est au contraire l'acide téréphthalique qui prend naissance d'après l'équation



Suivant M. Rosler le mélange qui convient le mieux à cette transformation consiste en

| | |
|--------------------------------|---------|
| Xylène. | 100 gr. |
| Bichromate de potasse. | 400 |
| Acide sulfurique. | 500 |
| Eau. | 1000 |

il faut faire bouillir jusqu'à réduction complète de l'acide chromique, ce qui prend plusieurs jours. On ajoute de l'eau et on fait bouillir afin de chasser le xylène excédant; quant au résidu, on le sépare par filtration, on fait dissoudre dans de la soude, on étend de beaucoup d'eau et on précipite par l'acide chlorhydrique. Au bout de deux ou trois opérations semblables, l'acide téréphthalique est pur. Sa formule est alors :



il est identique à celui préparé par oxydation de l'essence de cummin romain ; ainsi qu'avec celui qui a été préparé avec le xylène du goudron de houille. Le xylène employé dût-il même contenir du toluène, convient parfaitement à la préparation de cet acide, car chauffé avec de l'eau, l'acide téréphtalique résiste, tandis que l'acide benzoïque dérivé du toluène, se volatilise avec la vapeur d'eau.

Ce coup d'œil sur les derniers travaux relatifs aux hydrocarbures et leurs isomères, nous le terminerons par les résultats obtenus par M. Schorlemmer qui a reconnu le fait intéressant de l'identité de l'hydrure d'éthyle $C^2H^6 + H$ avec le méthyle C^1H^3 . L'un et l'autre absorbent le gaz chlore de la même manière en donnant, tous les deux, du chlorure d'éthyle ou éther chlorhydrique.

L'hydrure d'éthyle a été préparé en décomposant par de l'acide sulfurique concentré le mercure-éthyle de MM. Frankland et Duppa. Le gaz a été lavé avec de l'acide sulfurique fumant puis avec de l'eau afin de le débarrasser du mercure-éthyle qu'il a pu entraîner.

J. NICKLÈS.

FIN DU TOME PREMIER.

JOURNAL
DE PHARMACIE
ET DE CHIMIE.

QUATRIÈME SÉRIE.

TOME DEUXIÈME.

Paris. — Imprimé par E. TEUNOT et C^e, 26, rue Racine.

JOURNAL
DE
PHARMACIE ET DE CHIMIE

7.2695

PAR

MM. BOULLAY, BUSSY, HENRY, F. BOUDET, CAP,
BOUTRON-CHARLARD, FREMY, GUIBOURT, BUIGNET, GOBLEY,
LÉON SOUBEIRAN ET POGGIALE,

CONTENANT

**LES TRAVAUX DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS,
UNE REVUE MÉDICALE**

Par M. le Docteur VIGLA,

ET

UNE REVUE DES TRAVAUX CHIMIQUES PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. J. NICKLÈS.

CORRESPONDANTS :

DURAND, à Philadelphie.

GIRARDIN, à Lille.

MORIN, à Genève.

SOBRERO, à Turin.

G. CALVERT, à Manchester.

J. LIEBIG, à Giessen.

VOGEL, à Munich.

REDWOOD, à Londres.

MALAGUTI, à Rennes.

PERSOZ, à Paris.

DE VRIJ, à Batavia.

CHRISTISON, à Édimbourg

Quatrième Série.

TOME DEUXIÈME.

PARIS,
VICTOR MASSON ET FILS,
PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE.

1865

JOURNAL DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

IV^e SÉRIE. — TOME II. — ANNÉE 1865, 2^e PARTIE.

Action de l'acide tartrique sur le sulfate neutre de potasse.

Par MM. Bussy et BUIENET.

Dans les deux notes précédemment publiées (*Journal de pharmacie et de chimie*, 4^e série, t. I^{er}, pag. 161 et 351), nous avons étudié l'action réciproque de la crème de tartre et du sulfate de chaux, et nous avons établi qu'en dehors du tartrate de chaux que cette action produit d'une manière incontestable, il n'y avait et ne pouvait y avoir dans la dissolution que 1 équivalent de potasse, 1 équivalent d'acide sulfurique et 1 équivalent d'acide tartrique. Nous nous sommes demandé dans quel ordre ces trois éléments se trouvaient combinés, et nous avons fait ressortir l'importance que cette question présentait au point de vue du plâtrage des vins. C'est dans le but de jeter quelque lumière sur les divers points qui s'y rattachent que nous avons entrepris les expériences dont nous allons rendre compte dans le présent travail.

Lorsqu'un équivalent de potasse se trouve dans une même dissolution en présence d'un équivalent d'acide sulfurique et d'un équivalent d'acide tartrique, peut-on considérer que cette potasse se partage également entre les deux acides, de manière

NOTA. — Les articles de fonds et les mémoires originaux publiés dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie* restent la propriété de l'éditeur ; la reproduction intégrale en est formellement interdite.

à former un demi-équivalent de bisulfate et un demi-équivalent de bitartrate de potasse? ou faut-il admettre qu'elle se combine tout entière à l'acide sulfurique pour former un équivalent de sulfate neutre de potasse, l'acide tartrique conservant alors le même état de liberté que s'il existait seul en dissolution dans la liqueur?

Il résulte de nos nouvelles expériences que les produits qui se forment sont essentiellement variables, et que les circonstances dans lesquelles on se place peuvent modifier, non-seulement la quantité, mais la nature elle-même de ces produits.

Nous avons étudié successivement : 1° L'influence de la proportion d'eau; 2° l'effet de la concentration de la solution aqueuse; 3° l'effet d'une addition d'alcool à cette même dissolution; 4° la limite du partage qui s'établit entre les deux acides.

§ I. Influence de la proportion d'eau.

On sait que lorsqu'on traite le sulfate neutre de potasse en solution concentrée par l'acide tartrique, il se dépose de la crème tartre. Il n'est donc pas possible d'admettre dans ce cas que l'acide tartrique reste libre en présence du sulfate neutre de potasse.

Mais en serait-il de même si la solution contenait une plus grande quantité d'eau?

Pour apprécier l'influence exercée par l'état de concentration de la liqueur, nous avons formé six solutions contenant exactement les mêmes quantités de sulfate de potasse et d'acide tartrique, et ne différant que par la proportion d'eau qui s'y trouvait contenue.

Nous avons pris en conséquence :

| | | gr. |
|-----------------------------|---|-------|
| Sulfate de potasse. | 1 équiv. | 2,000 |
| Acide tartrique | 1 équiv. (1) | 1,725 |
| Eau. | quantité variable et représentée dans les six expériences par 30 ^{cs} , 50 ^{cs} , 75 ^{cs} , 100 ^{cs} , 250 ^{cs} et 1,000 ^{cs} . | |

(1) Par équivalent d'acide tartrique, nous entendons ici la quantité de cet acide qui forme un tartrate neutre avec un équivalent de potasse, et qui répond, par conséquent, à la formule $C^4 H^4 O^4$, $HO = 75$.

Cette dernière proportion d'eau est celle qui correspond à l'état de dilution où se trouvent les trois éléments dans les vins plâtrés, après que ceux-ci ont subi l'action du sulfate de chaux.

Nous avons agité vivement ces six mélanges, et nous les avons abandonnés à eux-mêmes pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, nous avons placé et maintenu chacun d'eux dans un bain de glace fondante pendant deux heures, après quoi nous avons filtré rapidement pour séparer le dépôt de crème de tartre. Voici quel a été le poids de ce dépôt pour chacune des six expériences :

| | Quantité d'eau. | Quantité de crème de tartre. |
|--------------|--------------------|---------------------------------|
| | gr. | gr. |
| I. | 30 | 1,295 |
| II. | 50 | 1,195 |
| III. | 75 | 1,020 |
| IV. | 100 | 0,857 |
| V. | 200 | 0,306 |
| VI. | 1000 | 0,000 |

Ainsi, le simple mélange du sulfate neutre de potasse et de l'acide tartrique donne lieu à une réaction qui produit de la crème de tartre ; la quantité de crème de tartre qui se dépose diminue progressivement, à mesure que la proportion d'eau augmente ; et si cette proportion devient très-considérable, comme dans la sixième expérience, aucun dépôt ne se produit, et la réaction paraît nulle.

Mais de ce qu'il ne s'est pas déposé de crème de tartre dans la dernière expérience, est-ce à dire qu'il ne s'en soit pas formé ? Les proportions d'acide tartrique et de sulfate neutre de potasse étant les mêmes dans les six expériences, ne doit-on pas admettre que la réaction est la même dans toutes, que toutes donnent lieu à la production d'une certaine quantité de crème de tartre, et que si cette crème de tartre ne se dépose pas dans la dernière expérience, c'est qu'elle trouve assez d'eau pour se maintenir en dissolution ?

Les cinq premières expériences ayant toutes donné lieu à un dépôt de crème de tartre, il faut bien reconnaître que les li-

queurs filtrées et séparées de ce dépôt contiennent de l'acide sulfurique ou du bisulfate de potasse en quantité corrélative de la crème de tartre déposée; et il faut reconnaître, en outre, qu'elles retiennent une certaine proportion de ce dernier sel; car une solution, de laquelle s'est déposée de la crème de tartre, en reste nécessairement saturée pour les conditions particulières où elle se trouve.

L'incertitude ne peut donc exister qu'à l'égard de la sixième expérience qui n'a donné lieu à aucun dépôt. Ici, comme dans tous les mélanges qui renferment plusieurs sels en dissolution, on ne peut rien dire d'absolu sur l'état de combinaison des acides et des bases; mais on peut du moins établir des présomptions en faveur de tel ou tel mode de groupement. C'est ce que nous avons cherché à faire en ayant recours, pour la liqueur dont il s'agit, à la concentration et au traitement par l'alcool.

§ II. *Influence de la concentration.*

Si l'on soumet à une évaporation lente et ménagée le liquide très-étendu de la sixième expérience, on voit se former, au bout d'un certain temps, un dépôt grenu et cristallin dont la quantité augmente progressivement, à mesure que la proportion d'eau diminue. — *Ce dépôt est de la crème de tartre.*

La simple concentration suffit donc pour faire rentrer la sixième expérience dans le cas des cinq autres, et, comme on pouvait s'y attendre, la quantité de crème de tartre qui se dépose est exactement la même pour le même état de concentration.

Toutefois, l'évaporation du liquide ayant été pratiquée à l'aide de la chaleur, nous avons dû nous assurer que l'intervention de cet agent n'était pour rien dans le résultat obtenu, et que l'apparition de la crème de tartre n'était point l'effet d'un nouvel ordre de combinaison que l'influence de la chaleur aurait pu déterminer.

A cet effet, nous avons recommencé l'expérience précédente, en plaçant le liquide sous le récipient de la machine pneumatique au-dessus de l'acide sulfurique, et le concentrant par le seul effet du vide, sans aucune élévation de température. Dans

cette nouvelle condition nous avons vu se produire les mêmes phénomènes que précédemment, et la même quantité de crème de tartre s'est encore déposée pour le même état de concentration.

En laissant de côté, pour le moment, la question quantitative, pour nous attacher au seul fait de la production de la crème de tartre, nous voyons que, dans les conditions les plus simples, c'est-à-dire sans avoir recours, ni à la chaleur, ni à aucun agent auquel on puisse attribuer une influence quelconque pour modifier l'état de combinaison des corps en présence, on peut obtenir dans la sixième expérience, comme dans les autres, un dépôt de bitartrate de potasse, ce qui implique nécessairement la formation d'une quantité correspondante d'acide sulfurique ou de bisulfate de potasse.

§ III. *Effet du traitement par l'alcool.*

Nous avons dit que les liquides qui, dans les opérations précédentes, avaient déposé des quantités variables de crème de tartre, devaient rester saturés de ce sel après la filtration. Nous avons cherché à séparer cette crème de tartre par l'emploi de l'alcool. Pour cela, nous avons concentré les six mélanges à l'aide d'une douce chaleur, et nous avons versé sur le résidu dix volumes d'alcool absolu.

Mais ici s'est présenté un résultat complètement inattendu : le dépôt obtenu s'est trouvé constitué, dans les six expériences, par du sulfate neutre de potasse absolument pur, *sans mélange de crème de tartre*. Voici le poids de ce dépôt pour chacune des six expériences :

| | Quantité d'eau primitivement employée. | Poids du sulfate neutre de potasse. |
|--------------|--|---|
| | gr. | gr. |
| I. | 30 | 1,091 |
| II. | 50 | 1,316 |
| III. | 75 | 1,350 |
| IV. | 100 | 1,401 |
| V. | 200 | 1,848 |
| VI. | 1080 | 1,996 |

La potasse, contenue dans ces diverses quantités de sulfate

neutre, se trouvant sensiblement complémentaire de celle que renfermaient les quantités de crème de tartre obtenues avant l'addition de l'alcool, les liquides alcooliques ne pouvaient contenir que des acides libres : c'est en effet ce qu'a montré l'expérience. Dans les cinq premiers cas, nous avons trouvé un mélange d'acide sulfurique et d'acide tartrique ; dans le dernier, nous n'avons trouvé que de l'acide tartrique.

L'absence complète de la crème de tartre dans les six dépôts précédents, est un fait qui nous a beaucoup surpris. Nous pouvions bien comprendre qu'il se produisît dans la sixième expérience, où aucune réaction apparente n'avait eu lieu entre l'acide tartrique et le sulfate de potasse ; mais à l'égard des cinq autres, il était plus difficile de concevoir comment des liquides saturés de crème de tartre n'en laissaient pas déposer par l'addition de l'alcool.

Il est vrai que la filtration avait eu lieu à 0° ; mais, à cette basse température, 100 gram. d'eau peuvent encore dissoudre, selon M. Chancel, 0^{re},244 de crème de tartre, et c'est là une quantité qui ne pouvait nous échapper. En outre, nos liquides, au lieu d'être constitués par de l'eau pure, renfermaient une quantité plus ou moins considérable de bisulfate de potasse ; circonstance qui permet à l'eau, ainsi que nous l'avons reconnu, de dissoudre une quantité de crème de tartre beaucoup plus considérable.

Nous avons trouvé la cause de ce résultat singulier dans le titre et la proportion de l'alcool ajouté.

On pense généralement que lorsqu'à une solution aqueuse qui contient à la fois du sulfate neutre et du bitartrate de potasse, on ajoute assez d'alcool pour qu'aucun des deux sels ne puisse rester dissous, on précipite ces deux sels simultanément, sans changer leur nature et leurs proportions relatives, sans modifier, par conséquent, l'état de combinaison des deux acides sulfurique et tartrique vis-à-vis de la potasse.

C'est en effet ce que montre l'expérience ; mais il n'en est plus de même si l'on remplace le sulfate neutre de potasse par son équivalent d'acide sulfurique ou de bisulfate. On observe alors que, suivant le titre et la proportion de l'alcool ajouté, la même liqueur peut fournir, soit du sulfate neutre de potasse exempt

de bitartrate, soit du bitartrate de potasse exempt de sulfate neutre, soit enfin un mélange en proportions variables de ces deux sels

Voici les expériences qui mettent cette vérité hors de doute :

1^{re} expérience.

| | | |
|-----------------------------|----------|------------------|
| Sulfate de potasse. | 1 équiv. | 85. |
| Acide tartrique. | 1 équiv. | 2,000 |
| Eau | | 1,725 |
| | | 200 cent. cub. . |

On agite et on laisse en contact pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, on recueille le dépôt de crème de tartre qui s'est formé, puis on en prend le poids après lavage et dessiccation. Dans notre expérience, le poids de la crème de tartre ainsi déposée a été de 0^{re},308.

Le liquide filtré est ensuite partagé en trois parties égales.

1^{re} A l'une de ces parties on ajoute 10 volumes d'alcool absolu, on agite et on laisse en contact pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, le dépôt est recueilli, lavé à l'alcool, séché et pesé. On trouve que son poids est de 0^{re},618, et qu'il est constitué exclusivement par du *sulfate neutre de potasse*.

Il semble donc, à en juger par ce premier résultat, que dans la liqueur soumise à l'action de l'alcool absolu, la potasse était tout entière combinée à l'acide sulfurique.

2^{re} A la seconde partie de la liqueur filtrée on mêle 1 volume d'alcool rectifié à 90°, on agite le mélange et on l'abandonne à lui-même pendant vingt-quatre heures. Le dépôt est ensuite recueilli comme dans le cas précédent, lavé à l'alcool, séché et pesé. On trouve ici que le dépôt pèse 0^{re},446 et qu'il est constitué exclusivement par de la *crème de tartre*.

Ce second résultat paraît en opposition formelle avec le premier. Il n'est plus possible de dire qu'avant l'addition de l'alcool, la potasse était tout entière combinée à l'acide sulfurique, puisque, dans le cas présent, cette addition a permis de séparer une quantité considérable de potasse exclusivement combinée à l'acide tartrique.

3^{re} Enfin, on ajoute à la troisième partie de la liqueur filtrée deux volumes d'alcool à 90°. On recueille de même le dépôt

formé après vingt-quatre heures de contact, on le lave, on le sèche, et on en prend le poids. On trouve que, dans cette troisième condition, le dépôt pèse 0^g,530, et qu'il est formé par un mélange de sulfate neutre et de bitartrate de potasse, dans la proportion de 23 centièmes du premier sel pour 77 centièmes du second.

On voit, d'après cela, que l'alcool ajouté à la solution aqueuse ne se borne pas à en éliminer les deux sels à mesure qu'ils y deviennent insolubles, mais qu'il peut aller jusqu'à modifier leurs proportions relatives, et changer, par suite, l'état de combinaison des deux acides avec la potasse.

2^e expérience.

Si l'on triture ensemble 1 équivalent de sulfate neutre de potasse et 1 équivalent d'acide tartrique, on voit la poudre, d'abord sèche, absorber promptement l'humidité de l'air par la mise à nu d'une certaine quantité d'acide sulfurique. Bientôt la quantité d'eau absorbée est telle que le mélange a la consistance d'une pâte molle. Et si l'on délaye cette pâte dans la quantité d'eau qui eût suffi à dissoudre le sulfate neutre de potasse mis en expérience, on voit qu'elle laisse déposer une abondante quantité de crème de tartre. — Dans cette condition l'acide tartrique enlève donc à l'acide sulfurique une portion de la potasse à laquelle il était primitivement combiné.

Mais si les deux substances, triturées ensemble comme précédemment, sont traitées par dix fois leurs poids environ d'alcool absolu, le résultat qu'on obtient est complètement différent : en vain agite-t-on le mélange pendant vingt-quatre heures, il ne s'y manifeste aucune réaction. Le dépôt est exclusivement formé par du sulfate neutre de potasse, et l'alcool ne retient que de l'acide tartrique.

3^e expérience.

Après avoir mêlé ensemble dans un petit mortier de verre 1 équivalent de crème de tartre et 1 équivalent d'acide sulfurique préalablement étendu de douze à quinze fois son poids d'eau, on ajoute à la solution 10 volumes d'alcool absolu. On voit se

former immédiatement un abondant dépôt qui, recueilli, lavé et séché, représente, à l'état de sulfate neutre, toute la potasse introduite dans l'expérience à l'état de bitartrate. Quant à l'alcool, il retient en dissolution les 2 équivalents d'acide tartrique provenant de la décomposition de la crème de tartre.

Ces diverses expériences montrent que pour éliminer la crème de tartre d'une solution aqueuse qui renferme en même temps de l'acide sulfurique ou du bisulfate de potasse, l'emploi de l'alcool ne peut convenir qu'autant que le titre du mélange n'atteint pas le degré auquel correspond la décomposition du bisulfate. Si ce degré est une fois atteint, non-seulement le bisulfate de potasse est dédoublé en acide sulfurique et en sulfate neutre, mais la crème de tartre elle-même est décomposée par l'acide sulfurique devenu libre, de telle sorte que, si la proportion d'alcool est poussée à l'extrême, on ne retrouve plus autre chose que du sulfate neutre de potasse dans le dépôt, et de l'acide tartrique dans la liqueur.

§ IV. *Limites du partage qui s'établit entre les acides sulfurique et tartrique.*

Nous avons admis que, lorsque les deux acides sulfurique et tartrique se trouvent, dans une même liqueur, en présence d'un équivalent de potasse, cette potasse se partage également entre eux; de sorte que la liqueur peut être considérée comme renfermant un demi-équivalent de bitartrate et un demi-équivalent de bisulfate de potasse.

Les conditions les plus propres à l'élimination de la crème de tartre nous ayant été révélées par les expériences qui précèdent, nous avons cherché à les mettre à profit dans de nouveaux essais, dont l'objet devait être de nous fixer sur le partage de la potasse entre les deux acides et sur les limites qu'il convenait d'assigner à ce partage.

Nous avons pratiqué l'opération suivante :

| | | |
|------------------------------|----------|-------|
| | | gr. |
| Sulfate de potasse | 1 équiv. | 2,000 |
| Acide tartrique. | 1 équiv. | 1,725 |
| Eau distillée. | | 1,080 |

Le simple mélange de ces éléments devait se représenter, conformément à notre théorie, par

| | | |
|--------------------------------|------------|--------------|
| Bisulfate de potasse. | 1/2 équiv. | gr. 1,561 |
| Bitartrate de potasse. | 1/2 équiv. | 2,161 |

Nous avons donc à rechercher jusqu'à quel point nos moyens d'élimination nous permettraient de retrouver à l'état de crème de tartre la moitié de la potasse contenue dans le mélange. — Nous avons opéré successivement par concentration au bain de vapeur, par concentration dans le vide, par traitement à l'aide de l'alcool.

1° *Concentration au bain de vapeur.* — Le liquide qui, après vingt-quatre heures de contact, n'avait donné lieu à aucune espèce de dépôt, a été soumis à une évaporation lente, au bain de vapeur, jusqu'à ce qu'il ne restât qu'une petite quantité d'eau. — Le résidu présentait alors l'apparence d'un abondant dépôt grenu et cristallin nageant au sein d'un liquide sirupeux.

Nous avons séparé ce dépôt par décantation. — Son poids, après lavage et dessiccation, a été de 1^g,695, et l'examen chimique nous a montré qu'il était constitué par de la crème de tartre pure (1).

Nous avons alors réuni dans une même capsule l'eau mère et l'eau de lavage, et nous avons soumis le mélange à une nouvelle évaporation, jusqu'à ce qu'il ne restât plus que 5 grammes d'eau environ. — Il s'est formé, après refroidissement, de nouveaux cristaux ayant la même apparence que les premiers, et pesant, après lavage et dessiccation, 0^g,075. Nous avons reconnu que ces

(1) Le dépôt présentait, en effet, les caractères suivants :

1° Sa solution dans l'eau distillée ne donnait aucun trouble par le chlorure de barium.

2° 0^g,100 en solution exigeaient 34 divisions de liqueur normale alcaline, c'est-à-dire la même quantité que 0^g,100 de crème de tartre pure.

3° 0^g,100 calcinés, brûlaient, noircissaient, répandaient une forte odeur de tartre brûlé, perdaient, après incinération complète, 0^g,063, et, après la solution du résidu, exigeaient 17 divisions de liqueur normale acide.

Ces caractères sont exactement ceux que fournit, dans les mêmes conditions, le même poids de crème de tartre pure.

cristaux, comme les précédents, étaient constitués par de la crème de tartre pure.

Une troisième évaporation, pratiquée de la même manière, n'a plus fourni de dépôt appréciable; mais l'eau mère s'est prise en masse par refroidissement, et a présenté l'apparence du bisulfate de potasse cristallisé.

Nous avons donc pu, par cette simple concentration au bain de vapeur, séparer 1^{re},770 de crème de tartre, c'est-à-dire les 82 centièmes environ de la quantité que nous devions retrouver.

2^e Concentration dans le vide. — Le liquide de l'opération précédente a été introduit dans une grande capsule de verre, et placé sous le récipient de la machine pneumatique, au-dessus de l'acide sulfurique. La concentration s'est effectuée peu à peu, et nous avons vu, à mesure qu'elle avançait vers son terme, se déposer des cristaux grenus de crème de tartre. Nous avons recueilli ces cristaux en quatre fois; nous les avons lavés et séchés, et voici le poids qu'ils ont présenté :

| | gr. |
|---------------------------------|-------|
| 1 ^{re} dépôt | 1,035 |
| 2 ^e — | 0,375 |
| 3 ^e — | 0,210 |
| 4 ^e — | 0,005 |
| Dépôt total | 1,770 |

Ici, comme dans l'opération précédente, la quantité de crème de tartre recueillie en totalité forme les 82 centièmes de la quantité théorique. La proportion d'eau que retenait la dernière eau mère était d'environ 4 à 5 grammes. En cherchant à pousser plus loin la concentration, nous avons vu le liquide se prendre en masse par la cristallisation immédiate et complète du bisulfate de potasse.

3^e Traitement à l'aide de l'alcool. — L'opération a été faite de la manière suivante :

| | gr. |
|--|---------------|
| Sulfate de potasse 1 équiv. | 2 |
| Acide tartrique 4 équiv. | 1,725 |
| Eau contenant 1/10 en volume d'alcool. | 55 cent. cub. |

Le mélange, après un contact de vingt-quatre heures, a fourni un dépôt pesant 1^{re},255, et formé exclusivement de crème de tartre.

Nous avons ajouté à l'eau mère le quart de son volume d'alcool à 90°, et, après un nouveau contact de vingt-quatre heures, nous avons pu recueillir un nouveau dépôt pesant 0^{gr},350, et constitué, comme le précédent, par de la crème de tartre pure.

Une troisième addition d'alcool (1/8 en volume) a donné lieu à un troisième dépôt pesant 0^{gr},125, et formé encore par de la crème de tartre pure.

Mais en ajoutant une quatrième dose d'alcool, nous avons vu se former immédiatement un précipité complètement différent des précédents par son apparence : le bisulfate était visiblement décomposé. L'examen du dépôt a montré qu'il était constitué presque exclusivement par du sulfate neutre de potasse. En effet, il se colorait à peine par la calcination, et laissait une cendre dont l'alcalinité était à peine appréciable.

En résumé, le traitement par l'alcool a permis de séparer, en totalité 1^{gr},730 de crème de tartre, c'est-à-dire 80 pour 100 de la quantité théorique.

L'accord qui existe entre les trois résultats que nous venons de présenter montre que, quel que soit le mode d'élimination adopté, on n'arrive jamais à séparer que les quatre cinquièmes environ de la crème de tartre indiquée par notre manière de voir. En considérant le résultat obtenu par évaporation dans le vide comme étant celui qui approche le plus de la réalité, on voit qu'il correspond à 1^{gr},775 de crème de tartre au lieu de 2^{gr},171, et l'on se demande alors si les 386 milligrammes qui forment le complément de la quantité théorique peuvent être considérés comme retenus en dissolution dans l'eau mère à la faveur du bisulfate de potasse que celle-ci renferme en très-grande proportion. Pensant que l'écart observé entre la théorie et l'expérience pourrait bien provenir de cette circonstance, nous avons eu recours à un essai très-simple; nous avons introduit dans un petit mortier de verre :

| | |
|--------------------------------|-------|
| | gr. |
| Bisulfate de potasse. | 1,564 |
| Bitartrate de potasse. | 0,386 |

Nous avons trituré parfaitement ces deux sels de manière à en former un mélange intime, puis nous y avons ajouté 5 grammes d'eau distillée. Or la crème de tartre qui seule eût

exigé plus de 85 grammes d'eau pour se dissoudre, a disparu *presque entièrement* dans les 5 grammes d'eau employée, sous l'influence du bisulfate de potasse.

Il y a donc de fortes raisons pour croire que si, dans les trois expériences rapportées plus haut, nous n'avons pu séparer que les quatre cinquièmes de la crème de tartre que nous devons théoriquement recueillir, c'est que le cinquième complémentaire a pu rester dissous, même dans une très-petite quantité d'eau, à la faveur du bisulfate de potasse qui se forme toujours et nécessairement dans l'opération.

§ V. *Influence de la proportion d'acide tartrique.*

Toutes les expériences rapportées jusqu'ici ont été faites en prenant équivalents égaux de sulfate neutre de potasse et d'acide tartrique, c'est-à-dire en plaçant les deux acides sulfurique et tartrique dans le rapport de leurs équivalents vis-à-vis d'un équivalent de potasse. Ce cas était en effet le plus important à considérer, parce que c'est celui qui représente la proportion relative des trois éléments dans les expériences que nous avons faites en vue du plâtrage des vins.

Frappés cependant de cette double circonstance que le bisulfate favorise singulièrement la solubilité de la crème de tartre, et que le sulfate de chaux n'exerce aucune action décomposante sur un mélange à équivalents égaux de ces deux sels, nous nous sommes demandé si l'action de l'acide tartrique se trouvait nécessairement limitée à la formation du bisulfate de potasse, et s'il n'était pas possible, en employant une plus grande proportion de cet acide, de décomposer le bisulfate lui-même et de mettre l'acide sulfurique en liberté.

Pour nous éclairer sur ce point, nous avons formé une nouvelle série d'expériences dans laquelle le poids du sulfate neutre restant constamment le même, nous avons fait intervenir des quantités d'acide tartrique représentées par 2, 3, 4, 5 et même 6 équivalents. Or le poids de la crème de tartre recueillie a été d'autant plus grand pour la même quantité de sulfate neutre, que la proportion de l'acide tartrique a été plus considérable. Voici le détail de l'expérience faite avec 6 équivalents d'acide tartrique :

| | | |
|------------------------------------|----------|---------------|
| Sulfate neutre de potasse. | 1 équiv. | gr. 2 |
| Acide tartrique. | 6 — | 10,350 |
| Eau distillée. | | 30 cent. cub. |

Si l'on suppose que l'acide tartrique, en raison de sa masse relative et de la tendance qu'il a à former de la crème de tartre, puisse s'emparer de toute la potasse contenue dans ce mélange, on pourra se représenter celui-ci comme constitué de la manière suivante :

| | | |
|---------------------------|----------|--------------|
| Crème de tartre. | 1 équiv. | gr. 4,322 |
| Acide sulfurique. | 1 — | 1,126 |
| Acide tartrique. | 4 — | 6,900 |

Or il s'est produit tout d'abord, et par le seul fait du mélange, un dépôt abondant que nous avons reconnu pour de la crème de tartre pure. Le poids de ce premier dépôt a été de 2^{gr},349.

Nous avons obtenu ensuite, par des additions successives d'alcool à 90° (1 vol. pour 1 vol. de liq. filtré) des dépôts contenant les quantités de crème de tartre suivantes :

| | | |
|--|--|-------|
| | | gr. |
| 1 ^{re} addition d'alcool. . . . | | 0,711 |
| 2 ^e — — — — | | 0,071 |
| 3 ^e — — — — | | 0,041 |
| 4 ^e — — — — | | 0,000 |

La quantité de crème de tartre recueillie en totalité a donc été de 3^{gr},172, représentant ainsi les 73 centièmes environ de celle qui correspond à une décomposition complète du sulfate neutre. Si l'on considère que l'eau mère de laquelle cette crème de tartre s'est déposée est très-acide, et qu'elle renferme non-seulement du bisulfate de potasse, mais de l'acide sulfurique libre, on est conduit, avec plus de raison encore que dans le cas précédent, à regarder les 27 centièmes de crème de tartre qui n'ont pu être éliminés comme retenus en dissolution dans cette eau mère.

On peut conclure, d'après cela, que, lorsqu'un liquide renferme à la fois du sulfate neutre de potasse et de l'acide tartrique, la quantité de potasse enlevée au sulfate neutre augmente à mesure que la proportion d'acide tartrique devient plus considérable. L'action de cet acide ne se trouve pas

limitée, comme on aurait pu le penser, à la formation d'équivalents égaux de bisulfate et de bitartrate de potasse, mais elle peut aller jusqu'à décomposer le bisulfate lui-même et mettre l'acide sulfurique en liberté.

Cette dernière conclusion se trouve fortifiée par l'observation de ce qui se passe lorsqu'on remplace le sulfate de potasse par le chlorure de potassium. Comme alors l'emploi de l'alcool absolu fournit un excellent moyen d'élimination, on arrive à séparer toute la potasse sous forme de crème de tartre, et à rendre ainsi l'acide chlorhydrique complètement libre. Voici le résultat de deux expériences faites, l'une avec 1 équivalent, l'autre avec 2 équivalents d'acide tartrique :

1^{re} expérience.

| | | |
|--------------------------------|----------|---------------|
| Chlorure de potassium. | 1 équiv. | gr. 1,713 |
| Acide tartrique. | 1 — | 1,125 |
| Eau. | | 40 cent. cub. |

Après vingt-quatre heures de contact, nous avons recueilli un dépôt de crème de tartre pesant, après lavage et dessiccation, 1^{re},247. — L'eau mère, concentrée et traitée par 10 volumes d'alcool absolu, a donné un nouveau dépôt très-abondant formé par un mélange de bitartrate de potasse et de chlorure de potassium. Le titre acide de ce mélange et l'essai alcalimétrique de sa cendre, après la calcination, ont montré que le bitartrate entrainait dans la masse totale pour un poids de 0^{re},750.

La somme des deux quantités de crème de tartre recueillies représente donc 2^{re},097, chiffre très-voisin du nombre théorique 2^{re},161. Quant au liquide alcoolique, il ne contenait que de l'acide chlorhydrique mêlé à une trace de chlorure de potassium indécomposé.

2^e expérience.

| | | |
|--------------------------------|----------|---------------|
| Chlorure de potassium. | 1 équiv. | gr. 1,713 |
| Acide tartrique. | 2 — | 3,450 |
| Eau. | | 65 cent. cub. |

Le premier dépôt, formé directement, après vingt-quatre heures de contact, a été recueilli, lavé et séché. Nous avons

reconnu qu'il était constitué par de la crème de tartre pure. Son poids a été de 2^{gr},091.

L'eau mère, concentrée sous un petit volume et traitée par 10 parties d'alcool absolu, a fourni un nouveau dépôt, dans lequel les moyens précédemment indiqués ont fait reconnaître une quantité de crème de tartre égale à 1^{gr},966.

La somme des deux dépôts correspond ici à 4^{gr},057 de crème de tartre, au lieu de 4^{gr},322 qu'eût exigés la décomposition complète du chlorure. Ces deux chiffres sont encore assez voisins l'un de l'autre. Et, si l'on ne peut dire d'une manière absolue que tout le chlorure ait été décomposé par 2 équivalents d'acide tartrique, il faut reconnaître au moins que les 94 centièmes de la potasse sont entrés en combinaison avec l'acide tartrique sous forme de crème de tartre, et que par conséquent les 94 centièmes de l'acide chlorhydrique correspondant à cette potasse ont été mis en liberté par le fait même de la réaction.

Recherches chimiques sur les ciments hydrauliques ;

Par M. E. FAEMY.

Les beaux travaux de Vicat sur les ciments hydrauliques ont mis hors de doute ce fait fondamental, c'est que l'hydraulicité d'un ciment est due au composé qui se forme lorsqu'un calcaire est calciné en présence de l'argile.

Quels sont les corps qui prennent naissance dans la réaction de la chaux sur l'argile, et auxquels on doit attribuer l'hydraulicité des ciments ? Il faut reconnaître que cette question théorique n'est pas encore complètement résolue, et que cette incertitude est peut-être une des causes des difficultés que présentent, dans certains cas, la fabrication et l'emploi des ciments hydrauliques.

On comprend, en effet, que pour apprécier les causes qui influent sur la solidité ou la décomposition des ciments hydrauliques, il faut connaître avant tout leur véritable constitution.

C'est ce point important que j'ai voulu principalement traiter dans le travail dont je présente aujourd'hui le résumé à l'Académie.

Vicat a admis que dans la calcination d'un calcaire argileux, il se forme un silicate double d'alumine et de chaux qui, en s'hydratant, devient la cause de la prise des ciments hydrauliques. La formation d'un silicate faisant gelée avec les acides, que l'on trouve dans le ciment calciné et qui n'existait pas dans le calcaire avant la calcination, semble confirmer cette théorie de Vicat.

MM. Rivot et Chatonay, dans un travail important sur les ciments, dont je ne saurais faire ici trop d'éloges, ont admis que la calcination d'un calcaire argileux donne naissance à de l'aluminate de chaux qui a pour formule $\text{Al}^2 \text{O}^3, 3 \text{Ca O}$, et à du silicate de chaux qui doit être représenté par la formule $\text{Si O}^2, 3 \text{Ca O}$: ces deux sels, mis en contact avec l'eau, produisent les deux hydrates :



qui deviennent la cause de la prise des ciments.

Dans ces deux théories, l'hydraulicité des ciments serait donc due à un simple phénomène d'hydratation, qui rappelle la prise du plâtre.

Il résulte de mes recherches que la prise dans l'eau des ciments hydrauliques est due à deux actions chimiques différentes : 1° à l'hydratation des aluminates de chaux ; 2° à une action pouzzolanique dans laquelle l'hydrate de chaux se combine avec les silicates. Les aluminates et les silicates calcaires qui se trouvent dans les ciments jouent donc, selon moi, au moment de la prise, deux rôles différents : les uns s'hydratent, les autres se combinent à l'hydrate de chaux.

Cette théorie de l'hydraulicité des ciments est basée sur des expériences dans lesquelles j'ai étudié les propriétés et l'action mutuelle des quatre corps qui, d'après les habiles ingénieurs que j'ai cités, constituent les ciments hydrauliques.

Ces quatre corps sont :

- 1° Le silicate de chaux ;
- 2° Le silicate d'alumine et de chaux ,
- 3° L'aluminate de chaux ;
- 4° La chaux caustique ;

Il est résulté de ce programme d'expériences plusieurs séries

d'essais, dont les détails se trouvent consignés dans le mémoire que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie, et dont je vais faire connaître les principaux résultats.

Silicates de chaux. — J'ai produit synthétiquement les silicates de chaux par toutes les méthodes que la voie humide et la voie sèche m'ont permis d'employer.

Dans ce but j'ai eu recours à la double décomposition d'un silicate soluble par un sel de chaux, à la réaction de la silice hydratée sur la chaux, à la calcination, aux températures les plus diverses, des mélanges variables de silice et de chaux.

J'ai obtenu ainsi des silicates de chaux agrégés, frittés et fondus.

Tous ces sels, réduits en poudre impalpable et mélangés ensuite avec de l'eau ont produit des pâtes qui se sont desséchées lentement, mais qui n'ont jamais présenté le phénomène de la prise.

Je me crois donc autorisé à dire que, si dans la calcination d'un calcaire argileux il se forme du silicate de chaux, ce n'est pas par l'hydratation de ce sel qu'on peut expliquer la prise du ciment.

Silicates doubles d'alumine et de chaux. — Dans cette série d'essais qui représente, comme la précédente, un nombre considérable d'expériences, j'ai combiné la silice par voie sèche, dans toutes proportions, non-seulement avec l'alumine et la chaux, mais j'ai ajouté encore aux silicates alumino-calcaires des alcalis, de la magnésie et de l'oxyde de fer.

Ces silicates multiples se sont comportés dans leur contact avec l'eau comme les silicates de chaux; ils n'ont jamais produit de prise comparable à celle qui caractérise les ciments hydrauliques.

L'hydratation du silicate double d'alumine et de chaux, qui peut prendre naissance dans la calcination du calcaire argileux, n'est donc pas la cause de la solidification dans l'eau des ciments hydrauliques.

Aluminates de chaux. — J'ai étudié avec les plus grands soins les propriétés des aluminates de chaux, dont l'importance, dans la prise des ciments, a été signalée, avec beaucoup de raison et pour la première fois, par MM. Rivot et Chatonay.

J'ai produit les aluminates de chaux en calcinant à différentes températures des mélanges, en proportions variables, d'alumine et de chaux.

Pour éviter toutes les causes d'erreurs provenant des matières étrangères, l'alumine qui a été employée dans mes essais était pure et provenait de la calcination de l'alun ammoniacal; la chaux était également pure et a été produite par la calcination du spath d'Islande. Lorsque la chaux a été obtenue du spath d'Islande, par la calcination au fourneau à vent, elle ne fond pas, mais elle se transforme en une masse cristalline dont la cassure rappelle celle du marbre.

Comme ces essais exigeaient souvent la température la plus élevée que peut donner un fourneau à vent et que les creusets ordinaires ne peuvent pas résister dans ces conditions à l'influence de la chaux, j'ai employé avec le plus grand avantage, dans la préparation des aluminates de chaux, les creusets de charbon métallique. Ils n'ont que l'inconvénient de laisser passer les vapeurs sulfureuses du combustible, qui produisent à la surface des aluminates des traces de sulfure de calcium cristallisé. On évite dans cette calcination l'influence du soufre en employant un double creuset en charbon et en plaçant de la chaux en poudre entre les deux parois du creuset.

Dans cette étude des aluminates de chaux j'ai d'abord constaté un fait fort curieux, c'est que l'alumine est un excellent fondant de la chaux qui même agit sur cette base avec plus d'efficacité que la silice. Opérant ces mélanges à proportions diverses de chaux et d'alumine, j'ai pu obtenir des aluminates de chaux parfaitement fondus en chauffant au fourneau à vent des mélanges de

80 de chaux,
20 d'alumine,

90 de chaux,
10 d'alumine.

Le mélange de

93 de chaux,
7 d'alumine,

s'est même fritté et est entré presque en fusion.

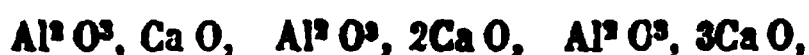
Ces aluminates calcaires qui contiennent une quantité de chaux si considérable sont cristallisés : leur cassure est saccharoïde; leur réaction est fortement alcaline; ils se combinent à l'eau

avec dégagement de chaleur : on peut presque les comparer à de la chaux fondue.

Quoique la considération suivante sorte du sujet que je veux traiter ici, il m'est impossible de ne pas appeler l'attention des métallurgistes sur la fusibilité et l'alcalinité de ces aluminates contenant un grand excès de chaux.

De pareils composés absorbent et retiennent avec énergie le soufre et le phosphore; leur présence dans les laitiers des hauts fourneaux pourrait donc, dans certains cas, éliminer des fontes le soufre et le phosphore que l'on redoute avec tant de raison dans la préparation des fontes destinées à l'affinage et à l'aciération.

Ces aluminates de chaux très-basiques, qui foisonnent dans l'eau comme de la chaux vive, ne peuvent jouer aucun rôle dans la prise des ciments hydrauliques. Mais il n'en est pas de même des aluminates de chaux qui sont représentés par les formules



et qui sont moins basiques que les précédents.

Lorsqu'on réduit ces aluminates en poudre fine et qu'on les gâche avec une petite quantité d'eau, ils se solidifient presque instantanément et produisent des hydrates qui acquièrent dans l'eau une dureté considérable.

Les aluminates de chaux qui font prise avec l'eau ont en outre la propriété d'agglomérer des substances inertes comme le quartz.

J'ai mélangé l'aluminate de chaux $\text{Al}^2\text{O}^3, 2 \text{CaO}$ avec 50, 60, 80 pour 100 de sable, et j'ai obtenu des poudres qui, dans l'eau, acquéraient la dureté et la solidité des meilleures pierres.

On comprend l'intérêt que peuvent présenter au point de vue de la pratique ces mélanges d'aluminate de chaux et de substances siliceuses, lorsqu'il s'agit de produire des blocs résistant à l'influence des agents atmosphériques et à celle de l'eau de la mer; la solution des constructions résistant à la mer est probablement dans l'emploi de ces bétons qui sont formés presque entièrement de substances siliceuses reliées entre elles par une faible proportion d'aluminate de chaux. On devra dans ce cas tenir compte des excellentes indications de M. F. Coignet sur

les conditions d'agglomération des ciments, dont j'ai constaté moi-même toute l'importance.

Mes études sur les aluminates m'ont permis d'expliquer une des particularités les plus intéressantes de la fabrication des ciments de Portland.

On sait que ces ciments, aujourd'hui si estimés, ne présentent de qualité que lorsqu'ils sont produits à une température très-élevée. Or j'ai reconnu précisément que les aluminates de chaux, qui peuvent en raison de leur composition se solidifier dans l'eau, n'acquièrent cette propriété à un haut degré que lorsqu'ils sont exposés à une chaleur intense.

J'ai constaté ce fait curieux en chauffant à des températures variables le même mélange d'alumine et de chaux : celui qui avait été fortement calciné au fourneau à vent et qui était entré en fusion se trouvait beaucoup plus hydraulique que celui qui n'avait pas été chauffé à une température aussi élevée.

Ainsi, dans la fabrication des ciments Portland, la calcination a pour but de faire réagir à une haute température la chaux sur l'alumine et de déterminer la fusion de l'aluminate calcaire qui prend alors son maximum d'hydraulicité.

Il résulte donc des différentes expériences que je viens d'analyser que l'aluminate de chaux est le principal agent hydraulique des ciments qui sont à prise rapide.

Ce composé calcaire est-il le seul agent d'hydraulicité des ciments ? C'est cette question importante qu'il me reste à examiner.

Action de la chaux grasse sur les corps divers. — Si dans la calcination d'un calcaire argileux il se produit de l'aluminate de chaux dont les propriétés hydrauliques ne peuvent plus être mises en doute, il se forme aussi, à n'en pas douter, pendant cette calcination, un silicate calcaire et un silicate d'alumine et de chaux qui, comme on le sait, font gelée avec les acides, mais qui ne s'hydratent pas dans l'eau. Faut-il admettre que le silicate de chaux et que le silicate double d'alumine et de chaux qui existent dans tous les ciments hydrauliques ne jouent aucun rôle dans la prise des ciments au contact de l'eau ? Je ne le crois pas ; cette opinion me paraît confirmée par les expériences suivantes.

J'ai déjà dit que ces silicates n'exercent pas d'action directe sur l'eau et ne peuvent pas être, sous ce rapport, comparés aux aluminates calcaires.

Mais un ciment après sa calcination contient de la chaux libre; l'aluminate de chaux en se décomposant dans l'eau peut aussi en produire; j'ai pensé que cette base pourrait peut-être exercer une action sur les corps qui ne s'hydratent pas immédiatement et leur faire jouer le rôle de pouzzolane.

C'est cette hypothèse qui m'a fait entreprendre les expériences suivantes sur les propriétés et la composition des pouzzolanes que je vais résumer.

J'avais d'abord à examiner si, dans les ciments et les mortiers, la chaux grasse agit autrement qu'en absorbant l'acide carbonique de l'air ou en formant un hydrate qui se solidifie en se desséchant.

On sait que dans ces derniers temps l'action chimique de l'hydrate de chaux sur les pouzzolanes a été vivement contestée.

Mes expériences ne laissent à cet égard aucun doute et prouvent qu'il existe réellement un certain nombre de corps qui peuvent contracter à froid une combinaison avec la chaux hydratée et produire des masses qui acquièrent dans l'eau une grande solidité.

Pour déterminer la nature des corps qui jouissent de cette propriété remarquable, j'ai choisi presque tous les composés naturels ou artificiels qui, par leur nature, pouvaient contracter une combinaison avec la chaux; je les ai mélangés avec des quantités variables de chaux anhydre ou hydratée.

Les corps qui ont été principalement expérimentés sont : la silice et l'alumine pris sous leurs différents états, l'argile desséchée et cuite à diverses températures, les terres cuites, les silicates naturels ou artificiels, les principales roches, les phosphates et les carbonates insolubles, les corps remarquables par leur porosité, tels que le charbon animal, plusieurs produits d'usine. En un mot j'ai pris tous les composés qui, en raison de leur composition chimique ou de leurs propriétés physiques, par affinité chimique ou par affinité capillaire, pouvaient se combiner à la chaux ou s'unir mécaniquement avec elle.

J'ai voulu également déterminer l'état de la chaux qui convient le mieux à l'action pouzzolanique.

Mes expériences ont démontré d'abord que le composé qui se forme en hydratant la chaux avec précaution, et qui est représenté par la formule CaO, HO , est celui qui, sous l'influence de l'eau, se combine aux pouzzolanes avec le plus de facilité.

J'ai constaté en outre que les véritables pouzzolanes, c'est-à-dire celles qui contractent à froid avec l'hydrate de chaux une combinaison durcissant dans l'eau, sont beaucoup plus rares qu'on ne le pense.

Les terres cuites, les substances volcaniques, les argiles plus ou moins calcinées que l'on considère généralement comme des pouzzolanes, ne doivent pas être comprises dans cette classe de corps, et à quelques exceptions près ne durcissent pas dans leur contact avec l'hydrate de chaux.

Les substances réellement actives, les véritables pouzzolanes, sont les silicates de chaux simples ou multiples qui ne contiennent que 30 ou 40 pour 100 de silice, et qui sont assez basiques pour faire gelée avec les acides.

Comme les bons ciments hydrauliques contiennent précisément des silicates simples ou multiples excessivement basiques et faisant gelée avec les acides, j'ai donc été conduit à admettre que le rôle de ces corps dans la prise des ciments était d'agir comme pouzzolanes et de se combiner, sous l'influence de l'eau, à la chaux libre qui existe dans les ciments.

Ces observations sont complètement d'accord avec celles de M. Chevreul, dans lesquelles notre savant confrère a démontré que les pouzzolanes s'unissent à la chaux en raison d'un phénomène d'affinité capillaire.

Après avoir étudié les propriétés et la composition des différents éléments qui se trouvent dans les ciments, je résumerai la théorie de leur hydraulicité dans les propositions suivantes :

Je n'admets pas, comme on le croit encore généralement, que la prise des ciments hydrauliques soit due à l'hydratation du silicate de chaux ou à celle du silicate double d'alumine et de chaux : ces sels ne contractent pas de combinaison avec l'eau.

Pour moi, la prise d'un ciment hydraulique est le résultat de deux actions chimiques différentes : 1° de l'hydratation des alu-

minates de chaux ; 2° de la réaction de l'hydrate de chaux sur le silicate de chaux et sur le silicate d'alumine et de chaux qui existent dans tous les ciments et agissent dans ce cas comme pouzzolanes.

La calcination d'un calcaire argileux ne donne lieu à un bon ciment hydraulique que quand les proportions d'argile et de chaux sont telles, qu'il puisse se former en premier lieu un aluminat de chaux représenté par une des formules suivantes :



en second lieu un silicate de chaux simple ou multiple très-basique, faisant gelée avec les acides, se rapprochant des formules suivantes :



et en troisième lieu de la chaux libre pouvant agir sur les silicates pouzzolaniques précédents.

Dans un grand nombre de cas la composition chimique du calcaire argileux n'est pas la seule condition qui détermine la qualité du ciment; il faut encore que la réaction de la chaux sur l'argile s'opère aux températures les plus élevées. C'est en effet cette excessive chaleur qui produit les éléments hydrauliques du ciment dans les conditions de basicité qu'exige la prise dans l'eau et qui, en faisant fondre l'aluminat de chaux, lui donne toute son activité.

Telles sont les conditions théoriques relatives à l'hydraulicité des ciments qui résultent des expériences consignées dans ce premier travail. Dans une autre communication, je ferai ressortir l'utilité que la pratique peut retirer de ces recherches.

Qu'il me soit permis, en terminant, d'adresser ici tous mes remerciements à un jeune chimiste, M. Alfroy, qui m'a aidé dans mes expériences sur les ciments et qui m'a donné des preuves nombreuses de zèle et d'intelligence.

Action comparative de l'eau distillée aérée et de l'eau de source ou de rivière sur le plomb et sur quelques autres métaux ;

Par M. LANGLOIS.

Plomb.— On sait depuis longtemps que le plomb laminé, bien décapé, s'oxyde facilement lorsqu'il est entièrement plongé dans de l'eau distillée exposée au contact de l'air atmosphérique ; sa surface se recouvre bientôt d'une poudre blanche cristalline, non adhérente, formée uniquement d'hydrocarbonate d'oxyde de plomb, dont la composition, d'après de Bonsdorff, doit être représentée par la formule $\text{PbO}, \text{CO}^2 + \text{PbO}, \text{HO}$. Nous nous sommes assuré nous-même, par une nouvelle analyse, que telle était bien sa composition. Si l'on remplace l'eau distillée par de l'eau de rivière, le plomb n'est plus sensiblement attaqué ; il se ternit cependant et finit par perdre complètement, au bout d'un temps plus ou moins long, son brillant métallique. On attribue, dans ce cas, la préservation presque entière du plomb aux sels contenus dans l'eau ordinaire, et, parmi ces sels préservateurs, on semble accorder le principal rôle au sulfate de chaux, sans toutefois avoir essayé d'en donner l'explication. Nous avons reproduit les divers phénomènes que le plomb manifeste au contact de plusieurs espèces d'eaux ; nous rapporterons ici nos propres expériences, et nous les ferons suivre de quelques remarques qui pourront contribuer à jeter un certain jour sur une réaction assez intéressante au double point de vue de l'hygiène et de la chimie.

Dans de grands vases en verre à large ouverture, contenant de l'eau distillée ou de l'eau de Seine, de l'Oise, de l'Ourcq et d'autres encore, nous introduisons des lames de plomb, que nous maintenions au milieu du liquide à l'aide d'une petite ficelle fixée à une baguette de verre reposant sur les bords supérieurs de ces mêmes vases non bouchés, afin que l'eau fût toujours en présence de l'air atmosphérique, sans lequel les phénomènes dont nous voulons donner l'explication n'auraient pu se produire. Après vingt-quatre heures de contact avec l'eau

distillée aérée, la lame de plomb avait donné naissance à de nombreuses petites paillettes blanches, qui flottaient d'abord au sein du liquide, puis se réunissaient au fond du vase dans lequel l'expérience avait lieu. La surface du métal restant toujours brillante, la réaction se continue indéfiniment. Sous l'influence de l'acide carbonique, que contient toujours l'air dissous dans l'eau, le plomb s'oxyde, puis l'oxyde s'hydrate et s'unit instantanément à ce même acide carbonique, pour former du carbonate basique dont nous avons déjà indiqué la composition. Rien n'existe dans l'eau distillée qui puisse contrarier l'action chimique de l'acide carbonique pour le plomb, tandis qu'il n'en est pas de même dans les eaux de rivière, où se trouvent des sels dont quelques-uns partagent avec ce métal les affinités du gas carbonique, et peuvent même se les approprier complètement. En effet, nous avons vu les lames de plomb plongées dans de l'eau ordinaire se ternir légèrement, et se recouvrir d'une mince couche adhérente de sous-oxyde plombique, dont la présence suffit pour garantir le métal d'une nouvelle oxydation. Le phénomène chimique s'arrête, par conséquent, au bout de peu de temps dans les eaux de source ou de rivière, ce qui n'arrive pas dans l'eau distillée, où la surface du plomb reste toujours brillante et ne peut se soustraire à l'action permanente de l'oxygène et de l'acide carbonique. Nous avons pensé qu'il y avait une certaine utilité à rechercher quels pouvaient être, de tous les sels contenus dans l'eau de source, ceux qui préserveraient le mieux le plomb de l'oxydation. Nous avons d'abord étudié l'action du sulfate de chaux, sel auquel on a attribué la propriété préservatrice la plus puissante. Nous en avons fait dissoudre 0^m,3 dans chaque litre d'eau distillée, et dans la dissolution nous avons mis des lames de plomb qui y sont restées pendant huit à dix jours. Elles se sont altérées comme dans l'eau distillée, mais leur altération s'est produite plus lentement. Leur surface s'est recouverte d'hydrocarbonate de plomb. Les phénomènes se sont montrés de la même manière en substituant, dans cette expérience, le chlorure de calcium au sulfate de chaux. En observant avec attention ces phénomènes, nous étions portés à croire qu'ils ne passeraient peut-être pas ainsi en employant de l'eau distillée dans laquelle on aurait fait dissoudre, à l'aide

d'un courant d'acide carbonique, une petite quantité de carbonate de chaux. Chaque litre d'eau pure contenait de 0^r,25 à 0^r,30 de carbonate calcaire. Du plomb en lame est resté plus d'un mois dans ce liquide sans éprouver une bien sensible altération, si ce n'est qu'il s'est terni un peu à la surface, comme cela s'observe avec de l'eau ordinaire. Cette expérience a été reproduite plusieurs fois, et elle a toujours fourni les mêmes résultats. On peut donc admettre que le carbonate de chaux satisfait, par sa présence, les affinités chimiques de l'acide carbonique, et empêche qu'elles ne se portent sur le plomb. On comprend qu'il en soit ainsi avec le carbonate de chaux, qui a besoin, pour rester en dissolution dans l'eau, de toute l'énergie chimique de l'acide carbonique. Le carbonate de soude, dont nous avons aussi étudié les propriétés, ne se comporte pas comme le carbonate de chaux; il se dissout facilement dans l'eau sans l'intervention nécessaire de l'acide carbonique et laisse, par conséquent, à cet acide la faculté d'exercer la majeure partie de son action sur les corps avec lesquels il peut avoir une tendance à se combiner. Aussi le plomb s'altère-t-il manifestement dans de l'eau distillée qui renferme, par litre, 0^r,5 de carbonate de soude. C'est donc au carbonate de chaux contenu dans les eaux de source et de rivière qu'il faut attribuer la propriété, presque absolue, de préserver le plomb d'une oxydation profonde, lorsqu'il se trouve en contact avec ces mêmes eaux. Les autres sels calcaires peuvent bien aussi contrarier sensiblement l'action chimique de l'acide carbonique, mais avec bien moins d'énergie que le carbonate de chaux, dont une faible quantité dans l'eau suffit pour que celle-ci reste inactive en présence du plomb. Ces faits se sont montrés avec une si grande netteté, qu'ils ne semblent pas devoir être l'objet d'un doute. La non-adhérence à la surface du métal de l'hydrocarbonate de plomb est certainement une des causes qui favorisent puissamment les effets de l'acide carbonique dont l'action, dans cette expérience, se continue sans aucune interruption.

Un chimiste éminent, M. Schoenbein, s'est aussi occupé de ce sujet, mais une autre pensée que la nôtre le guidait dans cette étude. Il n'a nullement cherché à interpréter la différence que présente le phénomène, selon qu'il se produit dans de l'eau de

source ou dans de l'eau distillée. Il a seulement observé que des rognures de plomb, introduites dans un flacon contenant de l'eau chargée d'oxygène ou d'air atmosphérique, se recouvraient, par l'agitation, d'une poussière blanche qu'il a considérée, dans les deux cas, comme formée d'hydrate d'oxyde de plomb. Pour en expliquer la formation rapide, il admet que l'oxygène dissous dans l'eau se polarise en oxygène négatif ou *ozone* s'unissant au métal et en oxygène positif ou *antozone* se combinant à une partie de l'eau pour former de l'eau oxygénée dont l'existence se constate au moyen de divers réactifs, mais notamment par la dissolution iodurée d'amidon, qui acquiert promptement une teinte bleue, si surtout on y ajoute quelques gouttes d'une liqueur renfermant un peu de sulfate de protoxyde de fer. Nos expériences n'ont pas eu lieu dans les mêmes conditions que celles de M. Schœnbein, et c'est peut-être pourquoi nous n'avons jamais pu constater la production de l'eau oxygénée, quoique nous ayons essayé le liquide à divers moments de l'opération. D'ailleurs on sait, comme l'a fait remarquer ce savant chimiste, que l'eau oxygénée, après sa formation, ne tarde pas à se décomposer pour concourir elle-même à l'oxydation du métal, sous l'influence duquel elle a pris naissance. Quant à ce qui a trait à nos propres expériences, nous n'avons nullement besoin, pour nous rendre compte de leurs résultats, de recourir à la polarisation de l'oxygène; les affinités chimiques ordinaires suffisent pour donner une appréciation exacte des faits produits.

Contrairement à l'opinion généralement admise, nous pouvons affirmer que l'eau dans laquelle le plomb s'est oxydé ou carbonaté ne contient pas la plus petite trace de ce métal en dissolution. Elle noircit par un courant de gaz hydrogène sulfuré lorsqu'elle n'a pas été filtrée convenablement, mais elle reste tout à fait incolore sous l'action de ce même courant quand on a eu la précaution de la faire passer à travers un filtre formé avec deux feuilles de papier. Jamais, dans ce dernier cas, nous n'avons vu se produire de sulfure de plomb. L'hydrocarbonate de plomb est tellement divisé, qu'il traverse facilement, si l'on n'y prend garde, les pores assez larges de certains papiers à filtrer. C'est ainsi, sans doute, que l'erreur aura été commise et

reproduite ensuite par les auteurs qui ont rapporté le fait sans avoir eu l'occasion d'en vérifier l'exactitude.

Les cas d'intoxication déterminés par l'usage de l'eau pure et aérée ayant parcouru des tuyaux en plomb, sont donc dus exclusivement au composé de plomb que l'eau tient en suspension. On comprend alors facilement comment les filtres en charbon animal, placés à bord des bâtiments de l'État, d'après le conseil de M. Lefèvre, ancien directeur du service de santé de la marine, peuvent servir utilement à débarrasser l'eau distillée, dont les marins, dans quelques circonstances, font un fréquent emploi, des traces de plomb qu'elle emprunte parfois au vase distillatoire lui-même ou aux conduits qu'elle parcourt pour se rendre dans la caisse où elle doit être conservée. L'efficacité des filtres au charbon animal est d'autant plus certaine, dans ce cas, que le plomb se trouve dans l'eau dans un grand état de division et non dissous, quoique, sous ce dernier état, le charbon animal puisse encore l'enlever complètement à l'eau, suivant les expériences de M. Vincent, pharmacien en chef de la marine. Il n'en est pas moins vrai que son action doit être beaucoup plus lente et aussi beaucoup plus difficile que sur le composé de plomb flottant seulement dans l'eau. Aujourd'hui, dans la marine de l'État, on supprime, avec grande raison, les conduits en plomb; on les remplace par des conduits en bois ou en fer étamé.

Par leur contact avec le plomb, l'eau distillée aérée et l'eau de pluie concourent, comme nous l'avons déjà dit, à la formation de l'hydrocarbonate d'oxyde plombique que le métal ne retient pas; il flotte au sein du liquide et lui communique des propriétés toxiques. En présence de l'eau de source ou de rivière, les choses ne se passent plus ainsi, le plomb s'oxyde lentement, se recouvre d'une légère couche noire de sous-oxyde fortement fixée au métal; cette adhérence de l'oxyde l'empêche de se mêler à l'eau, à moins que le phénomène ne se modifie par l'intervention de quelques causes spéciales qui ne se sont, d'ailleurs, jamais produites sous nos yeux. On explique donc par là comment les conduites en plomb peuvent altérer promptement l'eau pure aérée et rester sans action sur l'eau ordinaire.

Zinc.— On connaît aussi depuis longtemps l'action corrosive

de l'eau distillée aérée sur le zinc; on avait moins bien étudié les changements que ce métal éprouve au contact des eaux de source ou de rivière. Cette étude a été dernièrement l'objet d'expériences entreprises par M. Roux, pharmacien en chef de la marine, à l'occasion de l'emploi de caisses en tôle galvanisée pour la conservation de l'eau à bord des navires de l'Etat. Au moment où cet habile chimiste de l'école de santé de Rochefort publiait dans le *Journal de Pharmacie*, numéro de février 1865, le résultat de ses expériences, nous étions nous-même occupé de rechercher quelle pouvait être la cause qui rendait inactive sur le zinc certaines eaux dans lesquelles ce métal se trouvait plongé. C'est donc au point de vue théorique que nous avons d'abord envisagé la question, sauf ensuite à tirer des faits observés des applications à l'hygiène et à l'industrie. Nous avons vu, comme pour le plomb, que des lames de zinc suspendues au milieu de l'eau pure, exposée à l'air, se transformaient rapidement en hydrocarbonate d'oxyde de zinc. Placées dans de l'eau de rivière, de Seine par exemple, les mêmes lames se recouvrent d'une mince couche d'oxyde, très-adhérente, préservant le reste du métal d'une nouvelle oxydation. L'eau distillée dans laquelle nous avons fait dissoudre, à l'aide d'un courant de gaz acide carbonique, 0^u,2 de carbonate de chaux, s'est comportée, à l'égard du zinc, comme l'eau de Seine. L'altération en est très-limitée, ce qui tient bien certainement à la chaux qui fixe l'acide carbonique et l'empêche, ainsi que nous l'avons déjà dit au sujet du plomb, de se porter sur le métal.

Par conséquent les eaux des sources calcaires, carbonatées, peuvent rester en présence du zinc sans lui faire subir une altération sensible. Elles les garantissent contre l'action réunie des gaz oxygène et acide carbonique qu'elles tiennent en dissolution, ce que ne peut faire l'eau pure qui ne contrarie en rien l'activité chimique du dernier de ces gaz. Si certaines eaux de rivière ou de puits attaquent facilement le zinc, comme M. Roux l'a remarqué, cela dépend de la nature des sels que ces eaux renferment et notamment des chlorures dont l'influence s'exerce directement sur le métal, sans l'intervention de l'acide carbonique.

Les eaux distillées ou de pluies, dans lesquelles se produit en

abondance de l'hydrocarbonaté de zinc, ne contiennent pas de ce sel en dissolution, si la filtration de ces eaux a été faite en tenant compte des précautions que nous avons indiquées. Après avoir été bien filtrées, elles ne précipitent, ni par le carbonate de soude, ni par l'hydrosulfate d'ammoniaque. Chargées ainsi d'un sel de zinc, tenu en suspension, elles agissent sur l'économie avec presque autant d'énergie que si le sel y était dissous.

Fer. — Ce métal ne se conserve pas mieux dans l'eau de rivière ou de source que dans l'eau distillée qui a reçu le contact de l'air atmosphérique. Il se forme à la surface, dans les deux circonstances, un hydraté d'oxyde de fer, d'abord gris verdâtre, puis bleu noirâtre et enfin jaune. Cet hydrate n'adhère nullement au métal, ce qui permet au phénomène d'oxydation de se produire sans discontinuation, aussi bien dans une eau où l'acide carbonique garde sa liberté d'action que dans celle où elle est contrariée par une affinité quelconque.

Cuivre. — Toutes les espèces d'eau dont nous avons étudié l'influence sur le plomb, le zinc et le fer sont restées sans action sur le cuivre, pourvu toutefois que ce métal y fût entièrement plongé. Dans aucun cas il ne s'est altéré, sa surface a toujours conservé son aspect brillant. Il en a été de même du cuivre jaune ou laiton. L'inertie du cuivre dans de pareilles conditions, déjà remarquée par M. Schoenbein, n'est pas facile à expliquer.

Nouvelles observations sur le sirop de quinquina ferrugineux.

Rapport fait à la Société de pharmacie de Paris, par MM. MAYET
et LEFORT, rapporteur.

Sous le titre d'*expériences sur l'association du fer et du quinquina dans les sirops et les vins de quinquina ferrugineux*, nous vous avons soumis, l'année dernière, au nom d'une commission dont nous étions le rapporteur, le résultat de recherches tendant à montrer que le meilleur moyen d'obtenir un sirop de quinquina ferrugineux stable dans sa composition consistait à se servir de sirop de quinquina au vin de Malaga et de tartrate,

de citrate ou de pyrophosphate de fer. Voici du reste comment nous nous exprimions à cet égard (1) :

« Lorsqu'on verse des solutions très-concentrées de tartrate, de citrate ou de pyrophosphate de fer citroammoniacal dans du sirop de quinquina au vin de Malaga, on n'observe pas de trouble ni de coloration du mélange. On obtient ainsi un médicament d'une valeur réelle, puisque le fer et le quinquina s'y trouvent en quantités très-notables; d'une autre part la transparence, la coloration et la saveur de ce sirop indiquent assez que le sel de fer et le quinquina sont simplement à l'état de mélange et non de combinaison. »

Nous sommes heureux de pouvoir dire ici que la commission officielle du codex, après s'être assurée de l'exactitude de ces observations, a décidé que la formule du sirop de quinquina ferrugineux que nous avons indiquée figurerait dans le nouveau codex, sauf la substitution du citrate de fer ammoniacal au pyrophosphate de fer citroammoniacal dont les propriétés et la constitution chimiques ne sont pas aussi bien spécifiées que celles du premier de ces sels.

Depuis cette époque, un honorable pharmacien de Paris a entrepris des expériences pour obtenir avec le sirop de quinquina ordinaire, c'est-à-dire à l'eau, un sirop de quinquina ferrugineux stable dans sa composition, et le résultat qu'il a obtenu lui a paru assez digne d'intérêt pour être communiqué à la commission officielle du codex.

Ce travail vous a été soumis officieusement par l'un de nous, et c'est pour en apprécier la valeur que vous l'avez renvoyé à l'examen d'une commission spéciale.

Après s'être assuré, ainsi du reste que nous l'avons déjà dit dans un précédent rapport, que tous les sirops de quinquina à l'eau et le citrate de fer ammoniacal produisaient des mélanges incompatibles, l'auteur de cette note, se rappelant, dit-il, *l'action du sel d'oseille sur les taches d'encre*, s'est demandé si l'addition d'acide citrique ne s'opposerait pas à la réaction de l'acide tannique du quinquina sur le sel de fer et le résultat ayant

(1) *Journal de pharm. et de chimie*, juin 1864.

dépassé toutes ses espérances il a alors indiqué la formule suivante :

| | |
|---------------------------------------|-------|
| Sirop de sucre. | 95,00 |
| Eau distillée. | 2,50 |
| Citrate de fer en paillettes. | 2,50 |

d'autre part,

| | |
|--|--------|
| Sirop de quinquina gris, jaune ou rouge. . . | 100,00 |
| Solution d'acide citrique au tiers. | 1,50 |

On réunit ces deux sirops et on obtient un mélange très-transparent qui possède, d'après son inventeur, une couleur parfaitement naturelle.

Afin de mettre dans toute son évidence le rôle que joue ici l'acide citrique, l'auteur de cette formule dit que si l'on fait le mélange du sirop de citrate de fer et du sirop de quinquina moins l'addition de l'acide, on obtient un sirop noir, trouble que l'acide citrique éclaircit aussitôt et ramène à sa couleur primitive.

Nous avons répété un grand nombre de fois les expériences consignées dans la note remise à votre commission, nous les avons étudiées avec soin, et nous n'avons pas tardé à nous convaincre que l'on ne s'était pas assez rendu compte des réactions finales qui interviennent dans cette circonstance.

Et d'abord l'action que l'acide oxalique exerce sur le tannate de fer ne peut pas être tout à fait comparée à celle de l'acide citrique sur le même sel de fer : en effet, tandis que l'acide oxalique, en présence des principes de l'encre, se décompose immédiatement en ramenant à l'état de sels de protoxyde le tannate et le gallate de sesquioxyde de fer et en détruisant ainsi la couleur de l'encre, l'acide citrique n'opère que la dissolution du tannate de sesquioxyde de fer qui se produit avec le sirop de quinquina et le sirop de citrate de fer. Il suffit pour s'en convaincre de traiter par le prussiate rouge de potasse le sirop dont nous venons d'indiquer la formule pour voir qu'il ne contient pas de sel de protoxyde de fer ; c'est seulement lorsqu'il a quelques semaines de préparation et surtout qu'il a reçu le contact de l'air que, l'action se poursuivant, il contient une petite quantité de tannate ou de gallate de protoxyde de fer.

On démontre encore plus facilement que le citrate de sesquioxyde de fer ammoniacal en présence de l'acide citrique en excès subit des modifications profondes dans sa constitution moléculaire et dans ses propriétés physiques, ou bien encore forme un citrate acide défini et très-distinct du citrate neutre, en abandonnant à elle-même pendant quelque temps une solution de citrate de fer ammoniacal acidulée par l'acide citrique. La liqueur de rouge qu'elle était primitivement, acquiert une teinte verte prononcée, précipite légèrement par le prussiate rouge de potasse et possède une saveur ferrugineuse très-différente de celle qu'elle avait dans l'origine. D'après cela on conçoit que le citrate de sesquioxyde de fer avec excès d'acide, ne soit pas un agent thérapeutique dont on puisse recommander avec certitude les effets.

Nous avons dit précédemment d'après l'auteur de cette note que les sirops de quinquina et de citrate de fer ammoniacal qui, sans l'addition de l'acide citrique, ont réagi l'un sur l'autre, étaient ramenés à leur teinte primitive par cet acide : les expériences que nous avons faites ne sont pas absolument conformes au résultat indiqué.

Nous avons remarqué en effet, que la teinte primitive de ces sirops était toujours modifiée et tout à fait en rapport avec la richesse en tannin du quinquina et avec la composition du citrate de fer. En général, au lieu d'une coloration rouge assez vive et tournant au jaune que lui communique le citrate de fer, le mélange est le plus souvent d'un rouge brunâtre avec les sirops de quinquina jaune et rouge, et rouge verdâtre avec le sirop de quinquina gris. Ces différences proviennent évidemment de ce que le quinquina gris, contenant toujours plus de tannin que les écorces de quinquina jaune et rouge, produit avec le citrate de fer davantage de tannate de sesquioxyde de fer qui donne au sirop cette teinte verdâtre.

Pour montrer que l'acide citrique quelle que soit la dose à laquelle on l'emploie, ne s'oppose pas à la réaction du tannin des quinquinas sur le citrate de fer, il suffit d'opérer avec du sirop de quinquina gris riche en tannin et avec du citrate de fer obtenu d'après le procédé Depaire, contenant de 18 à 30 pour 100 de fer métallique, au lieu du citrate de fer de Béral

qui ne renferme pas plus de 12 pour 100 de ce métal. Ce mélange, tout en restant très-transparent parce qu'il contient un excès d'acide citrique, acquiert aussitôt une teinte brune très-foncée et une saveur atramentaire, dite ferrugineuse, très-désagréable : avec le citrate de fer ammoniacal de Béral, renfermant comme nous venons de le dire moitié moins de fer, le sirop de quinquina gris ferrugineux possède seulement une teinte rouge brunâtre avec un reflet verdâtre très-nettement accusé.

Ainsi donc, l'addition de l'acide citrique dans un mélange de sirop de quinquina gris, jaune ou rouge et de sirop de citrate de fer n'a pour effet que de tenir en dissolution les composés ferrico-tanniques qui se sont produits, et qui, en raison de leur diffusion dans le sirop, paraissent moins colorés que lorsqu'ils sont à l'état insoluble et en suspension dans le mélange.

Telle est l'unique explication que l'on puisse donner de l'action de l'acide citrique sur le citrate de fer et le quinquina ; parce qu'elle est tout à fait conforme avec les faits.

L'incompatibilité des principes astringents du quinquina avec le fer ne se traduit pas seulement par la présence d'un précipité ou par une coloration quelconque ; elle se dévoile encore par la saveur spéciale du mélange de ces substances.

Tout le monde sait que le sirop de citrate de sesquioxyde de fer, surtout lorsqu'il est obtenu avec le citrate de fer ammoniacal de Depaire, quoique le plus riche en peroxyde de fer, ne possède aucune saveur rappelant le métal qui en forme la base ; mais si on le mélange avec son volume de sirop de quinquina à l'eau, acidulé ou non par l'acide citrique, il acquiert aussitôt la saveur atramentaire que l'on compare à celle de l'encre ; ainsi ce sirop, après avoir imprimé au palais l'amertume propre au quinquina, laisse percevoir à la suite la saveur si caractéristique du fer uni aux principes astringents. Nous avons cru même remarquer que cette astringence était d'autant plus marquée que les sirops étaient préparés depuis un plus long temps : résultat qui s'explique parfaitement par la transformation spontanée et incessante du citrate de sesquioxyde de fer en sels ou combinaisons de protoxyde de ce métal.

Conclusions.

De tous ces faits nous concluons :

1° Que l'addition de l'acide citrique dans un mélange de sirop de quinquina et de citrate de fer ammoniacal ne s'oppose pas à la réaction du tannin sur le fer.

2° Que l'acide citrique maintient uniquement en dissolution dans ce sirop composé les principes ferricotanniques qui se sont produits.

3° Que dans le sirop de quinquina ferrugineux préparé avec le citrate de sesquioxyde de fer et l'acide citrique en excès, il y a une modification importante du sel de fer, et production d'une petite quantité de sel de protoxyde à mesure que le sirop vieillit.

4° Que ce nouveau sirop possède une saveur tout à fait différente de celle du sirop de citrate de fer simple et une composition variable suivant l'époque de sa préparation.

5° Que pour obtenir un sirop de quinquina ferrugineux dans lequel le fer et le quinquina soient seulement mélangés sans réagir chimiquement l'un sur l'autre, il est toujours préférable de se servir de sirop de quinquina au vin de Malaga à la place de sirop de quinquina à l'eau.

SOCIÉTÉS SAVANTES.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Note sur les dépôts qui se forment dans les vins ;

Par M. L. PASTEUR.

Une des premières qualités que l'on recherche dans le vin est sa limpidité.

J'ai étudié attentivement les dépôts qui se forment dans les vins; je crois qu'il en existe de trois sortes seulement, que je vais passer en revue.

Une première sorte, bien connue, est due à des cristaux de bitartrate de potasse, de tartrate neutre de chaux ou d'un mélange de ces deux sels. Ces dépôts n'adhèrent pas aux parois des bouteilles, mais ils sont assez lourds pour se rassembler sous un petit volume, par un repos de quelques minutes. Ce n'est que dans des cas exceptionnels, très-peu fréquents, que, le bitartrate de potasse est en cristaux légers et soyeux, très-ténus, dont le dépôt exige un temps un peu plus long. Considérés sous le point de vue physique, ces dépôts de tartre sont peu gênants. Au point de vue chimique, leur influence sur la composition et les qualités du vin n'a pour ainsi dire aucune importance, tant elle est peu sensible.

Une deuxième sorte de dépôts, souvent confondue avec la précédente, mais qui en est tout à fait distincte, est due à ces matières de couleur brune qui couvrent les parois des bouteilles, particulièrement dans la moitié qui regarde le sol, lorsque les bouteilles reposent couchées horizontalement. Ces dépôts sont constitués par de la matière colorante primitivement dissoute, et qui peu à peu est devenue insoluble par un effet d'oxydation, ainsi que je le dirai tout à l'heure. Cette matière colorante se montre au microscope, suivant les cas, sous trois états physiques bien distincts :

1° Elle est en feuillets translucides, colorés en jaune brun plus ou moins foncé, quelquefois avec nuance violette.

2° D'autres fois, la matière colorante se dépose en granulations, en petits amas amorphes, pressés les uns contre les autres, et formant une couche adhésive d'un rouge brun ou violet.

3° Ces granulations prennent souvent une structure si régulière, que l'on croirait avoir sous les yeux des cellules organisées, tant leur sphéricité est parfaite. Aussi diverses personnes, qui ont essayé de reconnaître au microscope les ferments des maladies des vins, ont été trompées par cette structure et ont pris ces globules pour des corps vivants.

Ces trois états physiques de la matière colorante devenue insoluble se trouvent fréquemment réunis. Les feuillets translucides sont ordinairement recouverts, au moins par places, des granulations amorphes ou de celles à apparence organisée. Ces

deux derniers états de la matière colorante sont souvent aussi associés l'un à l'autre en proportions variables.

Les dépôts dont je parle, quel que soit leur état, sont le plus ordinairement adhérents aux parois des vases, circonstance importante, parce qu'elle permet de tirer le vin clair jusqu'aux dernières gouttes.

Sous le rapport physique, cette deuxième sorte de dépôts est également peu gênante. Quant au changement de composition qui en résulte pour le vin, on peut dire que sa présence correspond généralement à une phase d'amélioration graduelle, bien qu'elle soit accompagnée d'une diminution progressive de la couleur. Cela n'a pas d'inconvénient, si ce dépôt de couleur n'est pas trop prononcé. Quoi qu'il en soit, il y aurait intérêt à ce que cette sorte de dépôt se produisît dans les tonneaux. On y parviendra, je l'espère, par l'emploi du procédé de conservation des vins que j'ai indiqué récemment, et qui, d'après les essais que j'ai tentés, est applicable au vin en tonneau aussi facilement qu'au vin en bouteille.

Il importe beaucoup de connaître les causes occasionnelles des deux sortes de dépôts dont je viens de parler. En ce qui concerne les cristaux de tartre, on conçoit que de simples changements dans la température, joints aux modifications qui surviennent avec le temps dans la composition du vin, peuvent les provoquer. Je ne m'y arrête pas. Quant aux dépôts de la deuxième sorte, je crois pouvoir dire que leur principale et peut-être unique cause est due à une fixation du gaz oxygène, qui rend insoluble la matière colorante. Voici les expériences qui motivent cette opinion.

J'ai rempli entièrement ou partiellement des tubes de verre blanc de diverses espèces de vins. Ces tubes ont été abandonnés ensuite dans des conditions variables de température et de lumière, après avoir été fermés à la lampe. Chaque essai est reproduit un grand nombre de fois pour chaque sorte de vin. Il arrive, en effet, que les tubes partiellement remplis de liquide et où le vin se trouve au contact de volumes d'air variables peuvent donner naissance au *mycoderma vini* ou au *mycoderma aceti* si le vin n'a pas été chauffé. Ces tubes, pour le genre particulier d'études que j'avais en vue, étaient écartés.

Il ne faut conserver que ceux dans lesquels le vin est soumis à l'action oxydante directe de l'oxygène de l'air.

Cela posé, voici les phénomènes que présentent les tubes conservés. Partout où il y a remplissage partiel des tubes et en dehors de toute production de ferments organisés, le vin donne lieu à des dépôts de matière colorante, qui reproduisent si fidèlement au microscope et par les agents chimiques, toutes les propriétés et tous les aspects des dépôts de la deuxième sorte, qu'il n'est pas possible d'hésiter sur l'identité de nature de ces divers dépôts et vraisemblablement sur leurs causes respectives. L'analyse de l'air des tubes, faite, à diverses époques, pendant la formation des dépôts, démontre que ceux-ci sont toujours corrélatifs d'une notable absorption de gaz oxygène, d'autant plus marquée que les dépôts sont plus abondants. Si les tubes sont remplis de vin, c'est-à-dire si l'air ne peut intervenir comme agent d'oxydation directe, il ne se forme pas le moindre dépôt alors même que les tubes sont exposés à la lumière vive du soleil pendant plusieurs mois. Or la lumière, jointe à l'action de l'oxygène, a une influence considérable sur la rapidité de formation de ces dépôts. Dans l'obscurité, même dans une obscurité incomplète, ils sont lents à se produire.

Je suis donc porté à croire, d'après les résultats de ces expériences, que les dépôts que j'ai appelés de la deuxième sorte, et qui prennent naissance dans les tonneaux ou dans les bouteilles, sont dus à l'action de l'oxygène de l'air introduit dans le vin, soit par les pores du bois ou des bouchons, soit au moment des soutirages, par dissolution d'air.

Au fur et à mesure que les dépôts se forment dans les tubes des expériences précédentes, la couleur du vin s'affaiblit de plus en plus, jusqu'à disparaître presque intégralement. Quelques jours suffisent si l'expérience se fait à la lumière. Le vin prend un bouquet *sui generis*, d'une vivacité particulière, et quelque chose de caramélisé qui est certainement le goût de *cuit* des vins qui ont voyagé. Aussi interprète-t-on très mal, selon moi, l'influence des voyages sur le vin. Je suis persuadé que les changements que l'on constate doivent être attribués bien plus à l'action de l'oxygène de l'air qu'à l'élévation de la température. Deux circonstances favorisent l'introduction de l'oxygène du-

rant le voyage aux Indes : une évaporation plus rapide à la surface des douves, et surtout les chocs du liquide contre les parois, agissant non comme agitation, mais comme cause de variations brusques et sans cesse répétées de la pression intérieure d'où résulte une sortie des gaz azote et acide carbonique et une rentrée d'air à travers les pores du bois, bien plus active que dans le cas où le vin est abandonné en repos dans une cave froide. L'expérience est facile à faire : du vin renfermé dans des vases hermétiquement clos ne se modifierait pas sensiblement, ne prendrait pas le goût de cuit et ne déposerait pas ; et dans des bouteilles l'effet sera beaucoup moins marqué que dans des tonneaux. J'ajoute que les vins portés à une température de 60 à 70 ou 80 degrés ne prennent jamais le goût de cuit et ne déposent pas. La limpidité du vin est au contraire accrue par cette opération, excepté pour quelques vins très-jeunes.

J'arrive à la troisième sorte de dépôts des vins. Celle-ci est des plus gênantes et fort dangereuse ; elle est constituée par ces végétations cryptogamiques sur lesquelles j'ai appelé l'attention de l'Académie, et qui sont, à mon avis, la cause exclusive des maladies et de toutes les altérations des vins, que l'on désigne sous les noms de maladies de *la pousse*, de *la graisse*, de *l'amer*, et de *l'acide*. Ces végétations n'adhèrent jamais aux parois de la bouteille ou du tonneau, à moins qu'elles n'aient été recouvertes, après leur formation, par les dépôts de la seconde sorte, et comme emprisonnées mécaniquement par eux, ce qui est fort rare. Ce sont de petits corps si légers, que la moindre agitation des vases les soulève, et il en résulte un trouble du liquide occupant un volume relativement considérable. Sous le rapport physique, leur présence est donc très-préjudiciable, puisqu'ils occasionnent de grandes pertes au moment des soutirages ou des transvasements des bouteilles. Et, comme ces ferments d'autre part, tant par les principes qu'ils transforment que par les substances nouvelles qu'ils développent, détruisent les meilleures qualités des vins, ce n'est pas exagérer que d'affirmer que le mal qu'ils occasionnent est incalculable, surtout si l'on songe, comme je le disais récemment à l'Académie, que la plupart des vins sont sous l'influence de ces productions organisées. Je crois pouvoir ajouter que le prix élevé du vin, des grands vins

principalement, a pour cause indirecte l'existence de ces ferments.

Le prix de la main-d'œuvre dans les soins que le vin exige aujourd'hui leur est dû en grande partie. Si j'en crois même les renseignements que m'a transmis un habile négociant anglais, les espérances sur l'extension du commerce des vins français depuis le traité avec l'Angleterre n'ont pas donné jusqu'à présent les résultats présumés, à cause des maladies auxquelles ils sont sujets au delà du détroit.

Si les principes que j'ai exposés sur la vinification sont exacts, principes qui se résument, d'une part dans l'influence bienfaisante et indispensable de l'oxygène de l'air, et d'autre part dans l'influence malfaisante de diverses végétations cryptogamiques, la perfection dans l'élevage des vins consisterait à abandonner le vin en tonneau jusqu'au moment où il serait regardé comme *fait*, puis en bouteille, sans que, à aucune période, on soit gêné par les maladies ou par les dépôts, et en éloignant toutes les pratiques de l'ouillage, des soutirages fréquents, du vinage et du plâtrage des vins. J'espère que l'on pourra parvenir facilement et très-rapidement à ce résultat, à l'aide du procédé de conservation dont j'ai parlé récemment devant l'Académie.

EXTRAIT DES ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

*Rapport fait à l'Académie des sciences, le 2 février 1865,
sur les expériences relatives à la génération spontanée.*

Par une commission composé de MM. FLOURENS, DUMAS, BRONGNIART,
MILNE EDWARDS et BALARD, rapporteur.

(EXTRAIT.)

La culture des sciences d'observation soulève des questions qui ne peuvent jamais recevoir de l'expérience une solution absolue, et de ce nombre se trouve celle de la génération spontanée. L'idée qu'un être vivant peut, dans les conditions actuelles, prendre naissance sans l'existence antérieure d'un autre être, vivant aussi, qui en a fourni le germe, a été débattue

dans tous les temps, et comme rien n'abonde à l'égal des observations vagues et sans précision, les raisons déduites, en apparence du moins, de l'expérience directe n'ont jamais manqué pour soutenir cette doctrine. Mais une étude plus sévère vient montrer que ces faits ont été mal observés, et les cas nouveaux où la matière semblait s'organiser d'elle-même rentrant alors dans la classe de ceux où l'existence d'un germe antérieur est évidente, la question semble disparaître de l'arène scientifique. Bientôt cependant elle se représente appuyée encore en apparence sur l'observation, portant cette fois sur des êtres de dimensions de plus en plus petites, et pour lesquelles nos moyens d'investigation sont incertains. Mais, d'un côté, l'habileté plus grande des observateurs; de l'autre, les progrès dans la construction du microscope, font encore rentrer ces nouveaux faits dans la série des faits connus et ordinaires.

On conçoit qu'en procédant ainsi, la science doit fatalement arriver à un point où l'exiguïté des organismes observés devenue extrême, et le pouvoir grossissant de nos microscopes, dont nous sommes bien près d'avoir atteint la limite, étant à peine suffisant pour montrer dans leur état de plus grand développement les êtres sur lesquels on discute, nous resterons dans l'impuissance de voir les corps reproducteurs plus exigus qui peuvent leur avoir donné naissance; et à moins que la science ne s'enrichisse de moyens plus puissants d'observation tout nouveaux, et dont nous ne pouvons avoir aujourd'hui l'idée, la question arrivée à ce terme sortira du domaine des faits pour entrer dans celui de la discussion pure. Les uns, guidés par l'induction scientifique, concluront que la nature, toujours d'accord avec elle-même (*semper sibi consona*), procède dans ces organismes inconnus comme elle le fait pour ceux que nous pouvons observer; d'autres, se fondant sur ce qu'à l'origine des choses la matière a été organisée sans germes antérieurs, penseront que cette puissance créatrice peut manifester encore ses effets dans les régions de l'infiniment petit dont l'accès nous est interdit, et qu'une opposition absolue dans leur mode de production sépare les êtres qu'il nous est possible d'étudier de ceux que l'exiguïté de leurs dimensions soustrait pour toujours à nos observations. De là des discussions qui,

aussi vieilles que le monde, doivent évidemment rester éternelles, et des opinions radicalement opposées, entre lesquelles l'Académie n'est pas appelée à faire de choix. Sa mission n'a jamais consisté à adopter telle ou telle doctrine, mais à contrôler les faits sur lesquels s'appuient les opinions diverses, et quand il s'en trouve d'une importance capitale, affirmés par les uns et niés par les autres, elle doit vérifier entre ces assertions opposées quelles sont celles qui, conformes à la vérité, méritent seules de servir d'élément à une discussion sérieuse.

Or, parmi les expériences dont les résultats sont présentés comme favorables ou contraires à la doctrine des générations spontanées, il en est une dont l'importance a frappé tous les esprits, et qui, d'un accord unanime, est regardée comme capitale.

Dans le mémoire publié par M. Pasteur, ce savant affirme *qu'il est toujours possible de prélever, en un lieu déterminé, un volume notable d'air ordinaire n'ayant subi aucune modification physique ou chimique, et tout à fait impropre néanmoins à provoquer une altération quelconque dans une liqueur éminemment putrescible.*

MM. Pouchet, Joly et Musset ont écrit à l'Académie que *ce résultat est erroné.*

M. Pasteur a porté à ces messieurs le défi de donner la preuve expérimentale de leurs assertions.

Ce défi a été accepté par MM. Pouchet, Joly et Musset, dans les termes que voici : *Si un seul de nos ballons demeure inaltéré, disent MM. Joly et Musset, nous avouerons loyalement notre défaite (1).*

M. Pouchet a accepté le même défi dans les termes suivants : *J'atteste que sur quelque lieu du globe où je prendrai un décimètre cube d'air, dès que je mettrai celui-ci en contact avec une liqueur putrescible renfermée dans des matras hermétiquement clos, CONSTAMMENT ceux-ci se rempliront d'organismes vivants (2).*

L'Académie, acceptant la mission de vider la question posée

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LVII, p. 845.

(2) *Idem.* p. 902.

en ces termes, a nommé, dans sa séance du 4 janvier, une commission chargée de faire répéter en sa présence les expériences dont les résultats sont invoqués comme favorables ou contraires à la doctrine de la génération spontanée.

La commission, après avoir fait connaître à MM. Pasteur, Pouchet, Joly et Musset la marche qu'elle prétendait suivre dans le but de connaître la vérité entre les deux assertions précises et contradictoires qu'elle avait mission de juger, a commencé ses opérations en leur présence le 22 juin 1864.

Dans cette séance, M. Pasteur a présenté d'abord à la commission et à ses antagonistes trois ballons remplis d'air en 1860 sur le Montanvert et contenant de l'eau de levûre, liqueur fermentescible sur laquelle il opère ordinairement; la transparence était parfaite, rien d'organique ne s'était développé. L'analyse de l'air contenu dans l'un des ballons a montré qu'il ne contenait pas d'acide carbonique et qu'il renfermait, comme l'air normal, 21 pour 100 d'oxygène. Il était évident dès lors que le liquide fermentescible contenu dans ce ballon était resté près de quatre ans au contact de l'air, sans absorber une quantité appréciable d'oxygène. Un autre ballon a été cassé à la partie supérieure, de manière que son col maintenu verticalement présentât à l'air une ouverture moindre que 1 centimètre carré. Trois jours après il s'y manifestait déjà cinq flocons d'un mycelium, tache qui s'est considérablement développée plus tard.

Le troisième ballon n'a pas été ouvert et il conservait encore sa limpidité parfaite le 20 février 1865, lorsqu'il a été présenté à l'Académie des sciences. La commission conclut de cette expérience que l'eau de levûre peut rester près de quatre ans en contact avec l'oxygène de l'air, à une température d'environ 25 degrés maintenue constante, sans qu'il s'y développe le moindre organisme, et sans que l'air avec lequel cette matière organique est en contact éprouve la moindre altération. Au ballon unique observé par la commission et regardé par MM. Joly et Musset comme suffisant pour la convaincre, M. Pasteur aurait pu en ajouter bien d'autres, car sur les soixante-treize qu'il a rapportés du Montanvert et du Jura, il en avait réservé pour des expériences ultérieures un très-grand nombre dans lesquels le liquide fermentescible était resté complètement inaltéré.

M. Pasteur s'est mis ensuite en mesure de remplir les ballons sur lesquels devaient porter ses propres expériences, de la liqueur fermentescible qu'il avait préparée en faisant une décoction de 100 grammes de levûre par litre d'eau. Chacun de ces ballons de 250 à 300 centimètres cubes fut rempli au tiers environ de ce liquide limpide contenu dans un grand flacon, dont le manie-ment seul donnait lieu à une fréquente agitation. Le col de ces ballons fut étiré à la lampe en tube très-étroit, le liquide qu'ils contenaient fut maintenu à l'ébullition pendant deux minutes environ, puis chacun d'eux fut fermé à la lampe. Cinquante-six ballons se trouvèrent ainsi préparés. Quatre autres furent remplis du même liquide mais leur col fut étiré, contourné et laissé ouvert; ces ballons furent à leur tour soumis à l'ébullition et abandonnées à eux-mêmes.

La commission pensait que dans le cas où MM. Pouchet, Joly et Musset n'auraient pas été convaincus par l'expérience qui venait d'être exécutée sous leurs yeux avec les ballons de M. Pasteur, ils devaient se mettre en mesure d'opérer parallèlement avec le liquide fermentescible dont ils avaient coutume de se servir; mais à la suite de discussions prolongées sur la marche à suivre pour les opérations ultérieures, l'accord n'ayant pas pu s'établir entre la commission et MM. Joly, Pouchet et Musset, ces messieurs se retirèrent et l'expérience commencée fut continuée par M. Pasteur en présence des membres seuls de la commission.

Le col des ballons préparés fut brisé par M. Pasteur avec toutes les précautions qu'il a recommandées comme indispensables. On y fit ainsi entrer de l'air pris à l'intérieur du grand amphithéâtre du muséum sur les gradins élevés, et les tubes effilés furent ensuite fermés à l'éolypile. Ces premiers ballons au nombre de dix-neuf furent désignés sous le nom de *ballons de la première série*, dix-neuf autres ballons furent ouverts à l'extérieur, sur le point le plus élevé du dôme de l'amphithéâtre, et fermés de nouveau comme les précédents. Ces ballons ont été désignés sous le nom collectif de *ballons de la deuxième série*.

Comme, pendant l'ouverture de ces ballons, le vent était fort et traversait Paris, la commission, pour varier les conditions de la prise d'air, et convaincue d'ailleurs qu'on ne se fait pas une

idée juste de la dissémination des séminules organisées dans l'air pris au milieu des villes et dans l'air récolté au voisinage des végétaux vivants ou de leurs débris, crut convenable d'opérer à la campagne. Dix-huit ballons constituant la troisième série furent ouverts et fermés à Bellevue, à huit heures du soir, au milieu d'un gazon, sous un massif de grands peupliers.

Ces trois séries de ballons furent ensuite placées dans une armoire du muséum fermée par un simple grillage, de telle sorte que les résultats généraux de l'expérience pouvaient ainsi être appréciés par tous ceux qui y avaient accès.

On plaça dans les mêmes conditions les quatre ballons à col effilé, contourné et ouvert, ainsi que trois verres à expérience remplis de la liqueur limpide qu'avait employée M. Pasteur.

Dès le lendemain, le liquide de ces trois verres, déjà troublé, indiquait la présence de myriades de bactéries. L'observation au microscope en démontra l'existence à la commission trois jours plus tard. L'aspect louche de la liqueur contrastait, le 23 juin, avec la transparence parfaite du liquide contenu dans les ballons.

L'examen de ces ballons fait par la commission à différentes époques a donné des résultats qu'elle a consignés dans des tableaux synoptiques. L'inspection de ces tableaux, que nous regrettons de ne pouvoir reproduire, suffit pour montrer que si dans le cours d'un mois on voit apparaître la plus grande partie des phénomènes qui doivent se produire dans un laps de temps indéfini, il est cependant quelques cas, en petit nombre il est vrai, où de nouveaux développements organiques se manifestent après ce délai.

Sur dix-neuf ballons de la première série, remplis d'air pris dans l'amphithéâtre, il n'en est que cinq dans lesquels il se soit manifesté quelques développements organiques; quatorze sont restés intacts.

La deuxième série de ballons pleins d'air pris sur le dôme de l'amphithéâtre en offre treize restés sans altération, tandis que six seulement ont donné naissance à des êtres vivants.

Mais la proportion change notablement dans les ballons remplis d'air à Bellevue : sur dix-huit de ces vases, seize ont été altérés.

En envisageant les germes comme la cause des développements produits dans les ballons objets des essais, on pouvait être porté à penser que près d'une prairie, sous des arbres, au milieu de ces sources nombreuses de production et de dissémination des séminules de tout genre, l'air en serait plus chargé qu'au sein des villes elles-mêmes, et, ainsi qu'on vient de le voir, les résultats des expériences sont en accord avec cette supposition.

Il est aussi à noter que la nature des développements organiques a varié également dans les trois circonstances où la commission s'est placée. Il ne s'est développé que des moisissures dans les ballons de la première et de la deuxième série qui ont subi quelque altération, tandis que parmi ceux qui ont été remplis d'air à Bellevue, il y en avait sept sur seize où s'étaient développés des animalcules infusoires dont le mouvement au milieu du liquide en troublait la transparence.

On comprendra que la commission ne soit pas autorisée à conclure cependant que le fait qu'elle a observé doive être considéré comme général. Elle se borne à le signaler aux observateurs comme un objet digne de toute leur attention et de nature à fournir, sur les propriétés de l'air et sur la constitution de l'atmosphère au point de vue de l'hygiène, des notions qui ont échappé jusqu'ici aux recherches dirigées par les procédés eudiométriques connus.

Les quatre ballons à col effilé et contourné restés ouverts n'ont éprouvé aucune altération depuis le 22 juin 1864 jusqu'au 20 février 1865, au moment où ils ont été présentés à l'Académie, bien que dans cet intervalle de sept mois il soit rentré, d'après un calcul approximatif, 1 litre et demi d'air dans chacun d'eux, et que l'atmosphère s'y soit renouvelée sept fois. Mais cet air, ainsi que celui qui s'introduit dans le ballon quand on interrompt l'ébullition du liquide qu'il renferme, y est entré avec lenteur au lieu d'y pénétrer d'une manière violente, comme cela arrive quand on casse la pointe de ceux où la condensation de la vapeur a produit le vide. Cette lenteur de mouvement a pu laisser déposer dans le tube très-étroit et diversement infléchi les matières qui communiquent à l'air pris dans certaines conditions la faculté de développer des êtres vivants.

Pour s'assurer s'il en était réellement ainsi, la commission a fait l'expérience suivante : l'extrémité de l'un des ballons à col sinueux, conservé depuis trois ans par M. Pasteur, fut fermée à la lampe. Le ballon fut ensuite violemment secoué, de manière que le liquide vînt mouiller quelques-unes des parties contournées du tube. Deux jours après, il s'était manifesté dans le ballon, et surtout dans le tube, des organismes nombreux ; ce ballon est également sous les yeux de l'Académie.

En résumé, les faits observés par M. Pasteur, et contestés par MM. Pouchet, Joly et Musset, sont de la plus parfaite exactitude.

Dès liqueurs fermentescibles peuvent rester, soit au contact de l'air confiné, soit au contact de l'air souvent renouvelé, sans s'altérer, et quand sous l'influence de ce fluide il s'y développe des organismes vivants, ce n'est pas à ses éléments gazeux qu'il faut attribuer ce développement, mais à des particules solides dont on peut le dépouiller par des moyens divers, ainsi que M. Pasteur l'avait affirmé.

Après avoir terminé les expériences relatives à l'eau de levûre employée comme liquide fermentescible, la commission aurait pu considérer sa mission comme terminée. Cependant elle a voulu aller plus loin et, quoique privée du concours de MM. Pouchet, Joly et Musset, elle a voulu examiner ce qui se passe avec l'eau de foin, liqueur qui avait été indiquée par ces messieurs comme ayant servi dans leurs expériences, et qui, d'après les recherches récentes de M. Coste, semble mériter un examen particulier.

Des essais préparatoires ont été faits en conséquence par la commission comparativement avec l'infusion de foin et l'eau de levûre ; mais la saison indiquée comme favorable, ou indispensable même au succès, était déjà passée, et quoique la commission eût observé des faits qui seraient venus confirmer ceux dont il a été rendu compte précédemment, il lui a paru, avant de les exposer avec détail à l'Académie et d'en tirer les conclusions, qu'il était nécessaire de les reproduire dans la saison même qui est réputée la plus favorable par les défenseurs de l'hétérogénie pour le succès de leurs expériences.

La commission en a donc ajourné au printemps et à l'été

prochain l'examen définitif, et elle aura l'honneur d'en soumettre les résultats à l'Académie dans un second rapport, si elle veut bien l'autoriser à suivre cette marche

F. B.

*Sur deux produits de décomposition de la résine de gaïac;
Sur la résorcine;*

Par MM. HLASIWETZ et BARTH.

Lorsqu'on traite la résine de gaïac par la potasse et en suivant les indications des auteurs, on obtient deux nouveaux composés intéressants. Le premier est un acide qui se présente sous la forme de cristaux incolores solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool, moins solubles dans l'éther. La solution aqueuse de cette substance a une réaction acide et un goût sucré et astringent à la fois. Avec le perchlorure de fer elle donne une coloration d'un bleu verdâtre intense qui, par l'addition des alcalis, devient d'un rouge foncé. La composition de cet acide est représentée par la formule $C^{14}H^6O^8, HO$.

Suivant les auteurs, cet acide aurait la même composition que l'acide protocatéchique de M. Strecker, l'acide oxysalicylique de MM. Kolbe et Lautemann, et l'acide hypogallique de MM. Matthiessen et Foster.

Les eaux mères qui restent après la cristallisation de ce nouvel acide déposent un autre composé cristallin qui, étant convenablement purifié, donne les réactions suivantes : dissous dans l'eau, il produit avec les alcalis et au contact de l'air une coloration d'un vert émeraude très-éclatante, avec le perchlorure de fer une coloration verte qui, par l'addition du carbonate de soude, passe au violet. Cet acide, chauffé avec une solution alcaline de cuivre, précipite du protoxyde de cuivre.

Les mêmes auteurs ont extrait de la résine de galbanum un nouveau composé qui est homologue de l'orcine et qu'ils nomment *résorcine*, pour indiquer son origine et ses rapports avec l'orcine. Cette matière est neutre aux réactifs colorés; elle a une saveur désagréable et bout à la température de 270°. Elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble, au con-

traire, dans le sulfure de carbone et le chloroforme. Elle cristallise en tables ou en prismes courts et épais, appartenant, comme ceux de l'orcine, au système rhombique.

La dissolution aqueuse donne avec le perchlorure de fer une coloration d'un violet foncé, tirant sur le noir, que l'addition d'ammoniaque fait disparaître. Le chlorure donne une coloration violette peu stable, qui passe au brun.

Ses cristaux sont anhydres et ont pour formule $C^{12}H^6O^4$.

Les propriétés fondamentales de la résorcine la rapprochent de l'orcine.

Pour préparer la résorcine on sépare d'abord par l'alcool toutes les parties gommeuses de la résine de galbanum, puis on la fait fondre avec 3 parties d'hydrate de potasse, jusqu'à ce que la masse devienne homogène. On ajoute de l'eau, puis de l'acide sulfurique jusqu'à réaction acide; on laisse refroidir et l'on filtre. Le liquide est ensuite épuisé deux ou trois fois avec de l'éther; on chasse l'éther par la distillation, on évapore au bain-marie, on distille le résidu dans une cornue à feu nu; on fait plusieurs distillations fractionnées, et l'on ne recueille que les portions qui passent entre 259 et 272° centigrades. (*Bulletin de la Société chimique.*)

P.

Analyses des vins de la province de Sienne, par M. POLLACCI.

Extrait par M. ROBINET fils.

Dans un mémoire étendu adressé à la Société de Pharmacie de Paris, M. Pollacci, professeur à Sienne et membre correspondant de l'Académie de Florence, expose les procédés qu'il a employés pour l'analyse des vins de la province de Sienne.

Pour déterminer l'alcool, il a employé l'appareil Salleron et les tables de réduction de Gay-Lussac. Dans ses analyses du sucre, il s'est servi du réactif de Fehling, en opérant comme il l'indique dans la notice qu'il a publiée avec M. Pesquini, de Bologne; seulement, il recommande d'éviter l'emploi des acides sulfhydrique et sulfurique pour précipiter l'excès de plomb que retiennent les vins rouges décolorés par l'acétate de ce métal.

C'est là une bonne et utile instruction, car l'emploi de ces acides fausse le titre obtenu par le réactif de Fehling.

Pour l'extrait sec, il évapore simplement le vin à 105 degré; mais il paraît difficile que cette température suffise pour obtenir à l'état de parfaite siccité le résidu de l'évaporation du vin. On sait que le glucose ne se dessèche qu'à une température assez élevée, et à ce moment les produits de la dessiccation se décomposent.

Quant à l'acide acétique, M. Pollacci le détermine par le procédé suivant : Il recueille l'eau d'évaporation d'un vin, la sature par l'acide sulfurique et l'alcool.

De nombreux essais m'ont fait voir que ce procédé est imparfait, et les vapeurs acides qui se dégagent sont souvent fort différentes de l'acide acétique.

Pour le dosage de la potasse et du tartrate acide de potasse, M. Pollacci emploie la calcination directe du vin et les essais alcalimétriques de Gay-Lussac. Ce procédé expose forcément à des erreurs; car il ne tient aucun compte des sels de chaux, de magnésie et d'alumine qui se rencontrent assez souvent dans les gros vins rouges du Midi.

M. Pollacci termine son mémoire par une série de tableaux donnant les résultats obtenus par les procédés indiqués plus haut. Puis il donne un exposé géographique et géologique des crus examinés.

En somme, on peut le féliciter d'un travail consciencieux qui fournit d'utiles enseignements à l'industrie, et qui, s'il n'est pas à l'abri de la critique, est au moins très-près de la vérité.

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL

*De la séance de la Société de pharmacie de Paris,
du 7 juin 1865.*

Présidence de M. Roumier.

Le procès-verbal de la séance précédente est lu et adopté.

La correspondance manuscrite se compose :

D'une note de M. Stanislas Martin relative au kamala et à la résine d'acajou.

La correspondance imprimée comprend :

1° Le Journal de chimie médicale, le Journal américain de pharmacie, le Journal de pharmacie et de chimie, le Journal de pharmacie de Lisbonne, le *Pharmaceutical journal*, le Bulletin de la société de pharmacie de Bruxelles, une brochure de M. le docteur Guillard, relative à l'eau de Bauche, trois numéros de la Revue d'hydrologie médicale, trois numéros de la Gazette médicale d'Orient, et cinq numéros du journal *El restaurador farmaceutico*.

M. Gaultier de Claubry fait hommage à la Société d'un mémoire intitulé : *Remplacement de l'alcool et de l'esprit de bois pour la dissolution des produits tinctoriaux provenant de l'aniline et de ses congénères*.

M. Schaeuffèle fait hommage à la Société, de la part de M. Gastinel du Caire, d'une brochure relative à l'acclimatation en Égypte de diverses plantes étrangères et notamment du blé.

M. Poggiale rappelle à la Société que, des nombreuses expériences entreprises par lui, conjointement avec M. Payen, il résulte : 1° que les blés d'Égypte renferment un gluten peu élastique et difficile à rassembler; 2° que les blés de France cultivés en Égypte cessent au bout de trois ans de fournir un gluten élastique.

M. Schaeuffèle offre à la Société, de la part de M. Nicklès, un rapport de ce dernier relatif à diverses questions d'assainissement d'usines, provoquées par la ville de Dieuze.

M. Mayet annonce à la Société la mort récente et imprévue de M. Reveil. Cette douloureuse nouvelle est accueillie par les regrets les plus sympathiques, et impressionne très-vivement l'assemblée.

M. le président annonce à la Société que l'Académie de médecine a fait choix de M. Goble pour remplir les fonctions de trésorier.

MM. Poggiale et Roussin déposent sur le bureau une lettre de M. Roucher, pharmacien en chef de l'hôpital militaire du Gros-Caillou, qui sollicite le titre de membre résident. MM. Schaeuffèle et Mayet sont désignés pour l'examen de cette candidature.

M. Lefort donne lecture d'un rapport relatif à l'examen d'un sirop de quinquina ferrugineux présenté par M. Victor Garnier.

MM. Mialhe, Roussin, J. Regnault et Deschamps présentent quelques observations à la suite desquelles les conclusions du rapport sont mises aux voix et adoptées.

M. Mayet donne lecture d'un rapport relatif à l'examen d'une nouvelle formule de sirop antiscorbutique présentée par **M. Arbelin**, pharmacien à Bar-sur-Aube, et sur une autre formule du même sirop présentée par **M. Mollier**, pharmacien à Paris. **M. Mayet** propose d'adresser des remerciements aux auteurs. Les conclusions de son rapport sont adoptées.

M. Guibourt fait connaître à la Société qu'il lui reste à étudier divers procédés nouveaux mis en usage à l'étranger pour la préparation de la pepsine et que dans peu de jours il pourra compléter son rapport, dont la Société elle-même formulera les conclusions.

M. Boudet appelle l'attention de la Société sur l'importance de cette question et l'urgence d'une prompt solution.

La Société se forme en comité secret pour entendre la lecture d'un rapport de **M. Schaeuffèle** sur les titres et travaux de **M. Gastinel**, professeur de physique au Caire, candidat au titre de membre correspondant

La séance est levée à quatre heures et un quart.

CHRONIQUE.

— Par décret impérial en date du 21 juin, **M. Alph. Milne-Edwards**, agrégé près l'École supérieure de pharmacie de Paris, a été nommé professeur titulaire de la chaire de zoologie à la même école, en remplacement de **M. Valenciennes**, décédé.

— Par décret impérial du 7 juin, **MM. Quatrefages et Soulé**, pharmaciens-majors, sont nommés chevaliers de la Légion d'honneur.

NÉCROLOGIE. — *M. Reveil.*

Le 9 juin, une nombreuse assistance se réunissait à Chaville pour rendre les derniers honneurs à notre infortuné collègue,

Pierre-Oscar Reveil, enlevé à 44 ans à sa famille, à ses amis, à la science. Ce triste deuil était conduit par M. Reveil, oncle du défunt, ancien vice-président du Corps législatif, aujourd'hui sénateur. La famille était suivie par une imposante députation de la Faculté de médecine, en robe, le doyen en tête. La plupart des professeurs et des agrégés s'étaient adjoints à la députation. L'École de pharmacie était représentée par le directeur et plusieurs professeurs et agrégés ; la Société de pharmacie par son bureau et plusieurs membres ; l'assistance publique par un chef de division ; les pharmaciens des hôpitaux étaient tous accourus pour donner ce dernier témoignage d'estime et d'affection à leur regretté collègue. Les pharmaciens de Paris, ceux de Versailles étaient en grand nombre ainsi que les médecins. Le Conseil général de Seine-et-Oise, le Conseil municipal de Chaville, les autorités du canton, étaient tous représentés. Enfin la commune de Chaville, dans laquelle M. Reveil avait su se faire aimer, assistait tout entière à la triste cérémonie.

Deux discours ont été prononcés sur la tombe de notre malheureux collègue : le premier par M. Chauffard, agrégé à la Faculté de médecine, au nom de la Société des agrégés. Ce discours dans lequel la vie et les travaux de M. Reveil étaient éloquemment retracés, a vivement ému l'assistance.

Le second discours a été prononcé par M. Robinet, président de la Société de pharmacie de Paris, au nom de cette Société.

M. Robinet s'est exprimé dans les termes suivants :

Messieurs,

Mécredi dernier la Société de pharmacie de Paris se réunissait à l'heure accoutumée ; déjà cette heure avait sonné, et l'un des fauteuils de son bureau n'était point encore occupé. Notre archiviste, celui de nos collègues que ses connaissances aussi variées qu'étendues, son esprit méthodique, son zèle infatigable, avaient fait choisir pour classer et analyser tant de précieux matériaux, Reveil, pour la première fois peut-être, n'était pas à son poste. On s'en étonnait, et cet étonnement était déjà un éloge. Mais, hélas ! la cause de cette absence nous était bientôt révélée, et la plus douloureuse impression venait suspendre et troubler nos travaux habituels.

Nous apprenions que ce collègue, cet ami, ce collaborateur, que beaucoup d'entre nous avaient encore vu la veille plein de vie, de force et d'ardeur, avait été enlevé subitement à sa famille, à ses amis, à la science par un de ces coups imprévus qui attestent la fragilité de l'existence humaine, confondent et humilient les imaginations les plus altières. Comme si le sort se faisait un jeu de nous surprendre et de nous terrasser, il frappait Reveil au moment même où il allait s'entourer, au sein de sa famille, de quelques-uns de ses amis les plus intimes et les faire jouir de son aimable caractère, de son enjouement, de son esprit original et de sa conversation si instructive.

Ai-je besoin de dire, Messieurs, quels profonds regrets nous ont saisis à l'annonce de cette terrible nouvelle? Chacun de nous perdait un ami, beaucoup un conseil ou un collaborateur; les élèves de l'École de pharmacie, rassemblés non loin de la salle dans laquelle nous étions réunis, perdaient un de leurs maîtres les plus aimés, les plus respectés; les internes de l'hôpital, dont Reveil était le pharmacien en chef, n'avaient plus leur guide si sage et si préoccupé de leur avenir; les étudiants en médecine n'étaient pas moins affligés et la présence de la Faculté comme celle de l'École de pharmacie témoignent assez du sentiment douloureux dont elles sont animées.

Devant une réunion composée de personnes moins familières avec l'état de la science, il serait sans doute opportun de rappeler et d'analyser les nombreux et remarquables travaux de M. Reveil. J'ajouterais beaucoup à leur douleur en leur expliquant, en mettant autant que possible à leur portée les titres scientifiques de notre collègue; mais cette douleur qu'elles éprouvent n'est-elle pas déjà assez grande? Que peut-on perdre de plus qu'un père chéri, qu'un fils adoptif qui honore encore un nom déjà si honoré et placé si haut dans l'estime et le respect publics? D'ailleurs est-il besoin d'ajouter quelque chose pour l'éloge d'un homme, lorsqu'on a énuméré ce grand nombre de fonctions ou de positions scientifiques toutes conquises dans les concours hérissés de difficultés, et auxquels se présentent pour la lutte tant de jeunes hommes chargés de science et de pratique?

Reveil avait pour ainsi dire épuisé ce genre d'épreuves : maître

en pharmacie, docteur en médecine, docteur ès sciences, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie et à la Faculté de médecine de Paris, pharmacien en chef dans les hôpitaux, membre d'un très-grand nombre de Sociétés savantes, lauréat de plusieurs concours, il n'avait plus à envier que quelques grades universitaires supérieurs, pour lesquels il était tout préparé et qui l'attendaient sans doute.

Quant à vous, Messieurs, ses collègues et ses collaborateurs, vous avez présents à la mémoire les nombreux ouvrages auxquels Reveil a attaché son nom, tantôt comme auteur unique, tantôt comme associé à nos savants les plus éminents. Il n'a paru presque aucun de ces dictionnaires nouveaux, qui sont de véritables encyclopédies scientifiques, sans la collaboration de M. Reveil.

Il n'est pas jusqu'au Dictionnaire encyclopédique d'agriculture (publié par l'une de nos plus anciennes et plus respectables maisons de Paris) qui n'eût reçu bon nombre d'articles soigneusement rédigés par notre regretté collègue. Dans ces autres librairies qui tiennent à honneur de laisser à côté des œuvres plus commerciales ces immenses recueils qui sont, à elles, leurs monuments, on se disputait le concours de Reveil, parce qu'on était sûr de lui. Il avait fait ses preuves, sa conscience scientifique égalait son exactitude.

Dirai-je enfin que la bonne réputation de notre ami avait fait de lui un des conseils ordinaires de la justice, un de ces experts en matières de sciences qui prononcent souvent sur la liberté et même sur la vie des citoyens?

Hélas! c'est au moment même où il était parvenu à un si haut degré dans l'estime publique, dans l'estime de ses émules, de ses collègues et de ses maîtres, que Reveil a été enlevé dans la force de l'âge, du jugement, de la capacité!

Nos regrets, notre douleur, nos éloges seront une bien faible, une bien insuffisante compensation pour une perte si grande faite par la famille la plus intéressante, par tant d'amis dévoués, par tant de réunions dans lesquelles Reveil occupait une place si distinguée!

Organe de la Société de pharmacie de Paris, je viens, Reveil, te dire un dernier adieu au nom de ceux qui tous s'honoraient de t'avoir pour ami et pour collègue. — Adieu pour toujours!

REVUE MÉDICALE.

Accidents graves causés par la teinture d'arnica prise à haute dose.

Un homme d'âge moyen fut apporté en août dernier, à l'hôpital Sainte-Marie de Londres, dans un état de collapsus considérable. Il avait les yeux enfoncés, vitreux et exprimant l'anxiété; les pupilles dilatées et insensibles à l'action de la lumière; le pouls au-dessus de 100, faible et ondulant; la peau froide, mais aride. Il se plaignait, d'une voix basse et mal articulée, d'une vive douleur à l'épigastre, et racontait qu'il avait avalé, par méprise, environ une once de teinture d'arnica qu'il s'était procurée pour l'employer en lotion. Il n'y avait d'abord attaché que peu d'importance, ne ressentant pas de douleur, et n'éprouvant d'autre sensation désagréable qu'une sécheresse de la bouche, qu'il avait attribuée à l'action de l'alcool. La plus grande partie de la nuit s'était passée dans un bon sommeil; mais le matin, de bonne heure, huit heures environ après l'ingestion de l'arnica, il avait été réveillé par une douleur aiguë au creux de l'estomac. En voulant se lever, il s'était senti faible et avait eu des nausées, mais sans pouvoir vomir, puis il était tombé dans l'état de collapsus noté ci-dessus. La pression de l'épigastre était très-douloureuse, et la résonnance de la région était moins étendue qu'à l'ordinaire, sans doute par suite de vacuité de l'organe, revenu sur lui-même : on n'eut recours pour le traitement, ni aux vomitifs, ni à la pompe stomacale, en raison du temps déjà considérable qui s'était écoulé depuis l'accident. On administra du laudanum, 20 gouttes, dans une once d'eau-de-vie, dose qui fut répétée au bout de deux heures, et en même temps on s'appliqua à réchauffer le patient. Les douleurs s'apaisèrent, le sommeil vint, la température de la peau et le pouls se relevèrent en même temps que s'abaissa la fréquence de celui-ci, et le malade se rétablit assez rapidement. (*Lancet. et Revue de thérapeutique médico-chirurgicale.*)

Considérations sur la syphilisation comme moyen de guérir la syphilis constitutionnelle ; par le professeur SIMPSON D'ÉDIMBOURG.

On rencontre dans la pratique médicale un petit nombre de cas dans lesquels les moyens thérapeutiques habituels se trouvent impuissants à modifier les accidents de la syphilis constitutionnelle : deux cas de ce genre se présentèrent il y a quelques années au professeur Simpson. Il donna le conseil à ses deux malades d'aller en Norwège se soumettre à la syphilisation telle que la pratique M. Boëck à Christiania et ce mode de traitement eut un effet aussi prompt qu'efficace, puisque au bout de trois ou quatre mois la guérison fut complète.

La relation intéressante de ces deux faits a fourni à M. Simpson l'occasion d'établir d'après les tableaux statistiques de l'hôpital de Christiania, le parallèle des différentes méthodes généralement employées contre la syphilis.

La syphilisation tient le premier rang et compte le plus de succès aussi bien pour la moindre durée du traitement que pour le peu de fréquence des récidives. Il ne faudrait point arguer du petit nombre de malades traités, puisque plus de trois cents individus dans l'espace de dix ans ont été soumis à la syphilisation. S'il y a, dans ce chiffre considérable d'inoculations syphilitiques, exagération d'une méthode susceptible de rendre des services, nous sommes peut-être, en France, trop avares d'expériences analogues.

C'est cependant un médecin français, M. Auzias Turenne, qui le premier eut l'idée de la syphilisation. Ses expériences sur les animaux eurent un certain retentissement et vers 1852 à l'occasion d'un rapport de M. Bégin, la question fut portée devant l'Académie de médecine de Paris : elle y devint le sujet d'une discussion très-animée, mais les conclusions du rapport peu bienveillantes pour la méthode jetèrent une sorte de défaveur sur la syphilisation, si bien, qu'aucune tentative expérimentale ne fut faite dans ce sens.

Il faut aller chercher dans des pays étrangers les documents propres à éclairer sur la valeur de la syphilisation : c'est à Turin M. Sperino qui publie sur ce sujet un long traité, c'est à Wurs-

bourg M. Bernhard Frommuller qui fait connaître le résultat de ses expériences sur la syphilisation curative. C'est M. Danielsen qui applique la méthode non-seulement au traitement de la syphilis mais encore à celui du Spellalsked. C'est enfin M. Boeck à Christiania qui, loin de réserver la syphilisation pour les cas difficiles, réfractaires, veut au contraire qu'on l'applique à la vérole commençante, aux premières manifestations générales, surtout lorsque le sujet est encore vierge de tout traitement spécifique.

Pour M. Boeck l'âge n'est point une contre-indication, il syphilise les enfants au lieu de les soumettre au traitement par le mercure qu'il considère comme inefficace et même dangereux. Voici du reste comment il procède : après quelques préparations telles que bains et purgatifs il fait une première inoculation avec du pus provenant de chancres récents, plus tard dans les inoculations suivantes il prend le liquide provenant des pustules de l'individu même.

L'inoculation se fait comme pour la vaccine, sur les côtés du thorax, aux bras et aux jambes, par des séries horizontales de piqûres séparées les unes des autres de 3 à 4 centimètres : on répète les inoculations tous les deux ou trois jours jusqu'à ce qu'elles ne produisent plus d'effet. La durée du traitement est de quatre mois environ : pendant cet espace de temps on a pu inoculer au même individu de 130 à 160 chancres avant d'obtenir l'immunité qui est le but désiré de la syphilisation. C'est le moment où, suivant l'expression de M. Boeck, la matière syphilitique n'a pas plus de force qu'une goutte d'eau.

La syphilisation agirait, suivant certains auteurs, d'une manière analogue à la vaccination ; suivant les autres, les guérisons obtenues par cette méthode ne seraient que la conséquence d'une suppuration dépurative de l'organisme par les centaines d'ulcères qu'elle exige. C'est dans le but d'élucider la question que l'on a tenté de remplacer les inoculations par des frictions avec l'émétique (M. Faye), ou par de petits vésicatoires appliqués successivement et en grand nombre sur le thorax (M. Paisot).

Quelle que soit l'interprétation que l'on donne aux résultats obtenus il n'en reste pas moins acquis à la science certaines données qui d'après M. Diday (de Lyon) peuvent se résumer ainsi.

La syphilisation a réalisé dans un certain nombre de cas l'immunité pour un certain temps de l'individu contre une nouvelle atteinte d'un chancre primitif.

Elle est, de par les faits, beaucoup moins fondée à réclamer une part dans la guérison des symptômes constitutionnels, qui a eu lieu concurremment avec ses manœuvres.

Dans un grand nombre de cas la série des inoculations s'est opérée sans altérer la santé des individus, mais sans qu'on puisse affirmer que la syphilis constitutionnelle n'en sera pas quelque jour la conséquence.

Les expériences à faire ultérieurement ne devront être tentées que sur des sujets porteurs de maladies assez graves pour leur faire courir plus de dangers que la syphilisation n'en pourrait créer.

Exclusivement bornée à ces cas la syphilisation ne devra jamais être pratiquée dans un but préventif sur des individus sains ou n'ayant que des chancres probablement curables dans le laps de temps ordinaire. (*France médicale.*)

Étude sur l'intoxication saturnine due au plombage des meules de moulins à farine; relation d'une épidémie de colique sèche (colique saturnine) qui a régné dans les environs de Chartres en 1861 et 1862; par MM. MAUNOURY et SALMON.

On comprend, au point de vue de l'hygiène publique, toute l'importance du mémoire des deux habiles chirurgiens de l'hôpital de Chartres. Le problème à résoudre n'était pas sans difficultés, tant s'en faut. Ils l'ont résolu de la manière la plus heureuse et la plus satisfaisante. Une excursion intéressante sur le domaine des coliques désignées autrefois sous le nom de sèches montre que beaucoup de celles-ci doivent être, sans doute, rapportées à la cause signalée dans le présent mémoire, notamment celle de Devonshire, observée et décrite par Huxham en 1724. Dans l'impossibilité où nous sommes d'analyser, nous reproduisons les conclusions des auteurs :

1° Au nombre des causes déjà connues de la colique de plomb, par introduction de cet agent toxique dans les voies digestives,

il faut ajouter celle qui résulte de la présence du plomb dans les farines.

2° La présence du plomb dans les farines peut en effet résulter de la construction des meules; le plomb y entre : 1° *constamment*, pour équilibrer le rapport de la meule courante sur la meule gisante, mais ceci n'a pas d'inconvénient, puisque, dans ce cas, les morceaux de plomb sont renfermés dans des boîtes en bois scellées dans du plâtre; 2° *exceptionnellement*, pour sceller l'anneau en fer à la meule courante; 3° *plus rarement*, pour jointer les carreaux des meules et dans cette circonstance, il y a déjà danger; 4° enfin par ignorance, pour remplir les creux naturels de la surface travaillante des meules. Or c'est en conséquence de cette funeste pratique dans le moulin d'Andrevilliers qu'ont eu lieu les faits d'intoxication saturnine signalés dans ce mémoire.

3° L'expertise chimique a démontré la présence du plomb dans les farines provenant de ce moulin, et, depuis la suppression du plomb dans les meules, les accidents d'intoxication ne se sont plus renouvelés.

4° D'après les faits que nous avons rapportés, il est à présumer que les nombreux cas de coliques sèches signalés par les auteurs sont dus à cette cause, savoir : l'empoisonnement des farines par la présence du plomb dans des meules de moulin. (*Gaz. méd.*, 20 mai 1865.)

Sur un nouveau poison du cœur provenant de l'inée ou onage, et employé au Gabon (Afrique occidentale) comme poison des flèches. Note de M. Eugène PELIKAN (de Saint-Petersbourg).

D'après les dernières recherches sur les poisons du cœur, nous ne connaissions encore, comme capables d'agir de cette manière sur cet organe, que les végétaux suivants : *Antiaris toxicaria*, *Tanghinia venenifera*, *Digitale pourprée* et les *Hellébores noir et vert*, le dernier surtout.

Je ferai remarquer, avant d'aller plus loin, que je comprends toujours sous le nom de *poison du cœur* une substance qui le paralyse dans ses mouvements nerveux et toujours en première

ligne, de manière que la grenouille empoisonnée (sur laquelle ces observations se font le plus facilement) conserve encore la faculté de tous ses mouvements; elle saute même, et ce n'est qu'au bout d'un certain temps, par suite du manque de circulation, que la mort survient. Alors on remarque que le poison a exercé aussi son action sur tout le système en déprimant plus ou moins son irritabilité.

Ce sont précisément ces phénomènes de paralysie du cœur que l'on observe constamment dans l'action de tous les poisons ci-dessus dénommés, et qui sont confirmés par de nombreuses expériences de MM. Vulpian, Koelliker, Cl. Bernard, Dybowski et autres.

Quant au mode de production de cette paralysie, dans l'empoisonnement dont nous parlons, on voit toujours :

1° Qu'il y a au début une accélération des mouvements du cœur;

2° Qu'ensuite, et peu après, les battements de cet organe se ralentissent, puis cessent enfin tout à fait;

3° Que cette cessation n'est point régulièrement progressive; qu'elle s'opère, au contraire, alors que le ventricule du cœur donne encore 15, 20, 30 et jusqu'à 40 battements par minute;

4° Qu'avant de s'arrêter, sans retour, le ventricule présente core quelques mouvements irréguliers, comme péristaltiques;

5° Qu'alors que le ventricule est déjà complètement arrêté, presque vide et fortement contracté (dans l'état de systole), et que les oreillettes, toujours distendues par le sang, continuent encore leurs mouvements qui cessent aussi bientôt après;

6° Enfin, que la paralysie du cœur n'a rien de commun avec la rigidité cadavérique; qu'une fois paralysé, cet organe ne répond plus à l'action des agents excitants, ni mécaniques, ni chimiques, ni électriques, appliqués soit directement, soit sur différents points du nerf sympathique et du nerf pneumogastrique, qui sont en rapport avec les ganglions du cœur.

Ces expériences ont été faites avec les graines ou semences de l'*inée* ou *onage* appartenant, selon certaine probabilité, à la tribu des *Échites*, dont se servent les *pahouins* (chasseurs d'éléphants) pour empoisonner leurs petites flèches de bambou. Ces

graines ont été envoyées à Paris par M. Grisson du Bellay, chirurgien de première classe de la marine.

Les indigènes écrasent ces petites graines noires et allongées, pour en extraire un suc dans lequel ils plongent les flèches préalablement enduites de cire.

M. Pélikan s'est servi d'un extrait alcoolico-aqueux préparé par M. Ch. Torchon, avec 2 parties d'alcool sur 1 partie d'eau. (*Séance de l'Institut*, 5 juin 1865.)

VIGLA.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Décomposition des acides succinique et pyrotartrique sous l'influence des rayons solaires; par M. SEEKAMP (3). — Après avoir reconnu que sous l'influence des rayons solaires, l'acide oxalique se décompose en acide carbonique, en oxyde de carbone et en acide formique (plus haut, t. I, 4^e sér., p. 399), M. Seekamp a soumis aux mêmes influences l'acide succinique, qui est un homologue de l'oxalique, et obtenu des résultats en tout point semblables. La dissolution contenait 5 pour 100 d'acide succinique et 1 pour 100 de succinate d'urane. Au soleil, le liquide ne tarde pas à verdier, à perdre de l'acide carbonique et à laisser déposer du succinate d'urane. Quand le liquide est devenu incolore, on filtre et l'on soumet à la distillation. Le produit, neutralisé par du carbonate de soude, est évaporé à siccité, et le résidu, traité par de l'acide sulfurique. Le résultat est de l'acide propionique, qui est précisément à l'acide formique ce que le succinique est à l'oxalique.

Dans les mêmes conditions, l'acide pyrotartrique a donné de l'acide butyrique. L'acide pyrotartrique a été obtenu en traitant l'acide citraconique par de l'amalgame de sodium.

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIII, p. 263.

Sur de nouvelles huiles minérales; par M. TUTTSCHÉW (1).

— Deux nouvelles espèces d'huiles minérales viennent de faire leur apparition dans le commerce russe, l'une sous le nom de *curassine*, l'autre sous le nom de *naphte d'éclairage*. La première ne paraît être que du pétrole d'Amérique, décoré d'un nom nouveau; la seconde, que l'auteur croit originaire de la Galicie, possède sensiblement la composition centésimale du gaz oléfiant C^4H^6 . On connaît déjà plusieurs sortes de pétrole offrant cette composition.

Cela ne veut pas dire que la nouvelle huile minérale soit un composé bien défini; en effet, elle n'a pas de point d'ébullition constant; le thermomètre monte successivement jusqu'à $210^{\circ} C.$ en donnant des produits incolores d'une densité d'autant plus grande qu'ils sont moins volatils.

Passé $210^{\circ} C.$, les produits qui se volatilisent, sont colorés en jaune ou en brun.

Elle commence à bouillir à $72^{\circ} C.$ La densité à $17^{\circ} C.$ $\frac{3}{4}$ est de 0,7536. Mélangée d'air, sa vapeur détone en présence d'un corps enflammé. Le sodium se conserve inaltéré dans cette huile même bouillante.

L'auteur pense avoir reconnu dans cette huile, la présence de l'acétylène, de l'élayle et du propylène.

Sur les huiles essentielles; par M. GLADSTONE (2). — **Sur l'azulène**; par M. PIESSE (3). — En vue de trouver un critérium de la pureté des huiles essentielles exposées aux falsifications, M. Gladstone en a examiné un grand nombre au point de vue de la composition, de la densité, de l'indice de réfraction et de la polarisation rotatoire. Elles lui ont été fournies par M. Piesse, qui les a, en grande partie, préparées lui-même. Les résultats principaux se trouvent résumés dans le tableau ci-après :

(1) *Journ. prakt. Chem.*, t. XCIII, p. 395.

(2) *Journ. chemie. soc.*, 1864, p. 1.

(3) *Compt. rend. Acad. Sc.*, t. LVII, p. 1016.

| | | | | INDICES DE RÉFRACTION. | | | Polarisation rotatoire. |
|--|--|--------|-------|------------------------|---------|---------|----------------------------|
| | | | | Rais A. | Rais D. | Rais H. | |
| Amis | | 0,9852 | 18°,5 | 1,5432 | 1,5568 | 1,5118 | — 1° |
| Atherosperma moschatum. | | 1,0425 | 14° | 1,5172 | 1,5274 | 1,5268 | + 7° |
| Laurier (laur. nobil.) . . | C ²⁰ H ¹⁶ | 0,8808 | 18°,5 | 1,4944 | 1,5022 | 1,5420 | + 6° |
| Bergamotte | | 0,8825 | 22° | 1,4959 | 1,4825 | 1,4779G | + 23° |
| Bergamotte de Florence . | | 0,8804 | 26°,5 | 1,4847 | 1,4614 | 1,4760G | + 40° |
| Bouleau (1) | | 0,9005 | 8° | 1,4854 | 1,4921 | 1,5172 | + 38° |
| Cajeput | C ²⁰ H ¹⁶ O ² | 0,9203 | 25°,5 | 1,4601 | 1,4611 | 1,4778 | + 0° |
| Calamus | C ²⁰ H ¹⁶ | 0,9288 | 10° | 1,4905 | 1,5031 | 1,5204G | + 42° |
| Calamus de Hambourg . . | | 0,9410 | 11° | 1,4843 | 1,4911 | 1,5144 | + 42° ? |
| Cascarille | | 0,8956 | 10° | 1,4844 | 1,4918 | 1,5158 | + 26° |
| Cassia | | 1,0297 | 19°,5 | 1,5602 | 1,5748 | 1,6243G | + 0° |
| Cédrar (2) | | 0,9622 | 23° | 1,4978 | 1,5023 | 1,5228 | + 3° |
| Cédrat | | 0,8584 | 18° | 1,4671 | 1,4731 | 1,4952 | + 156° |
| Citronnelle | | 0,8908 | 21° | 1,4899 | 1,4659 | 1,4886 | + 4° |
| Citronnelle de Penang . . | | 0,8847 | 15°,5 | 1,4804 | 1,4665 | 1,4875 | + 1° |
| Girofle (3) | C ²⁰ H ¹⁶ | 1,0475 | 17° | 1,5213 | 1,5312 | 1,5666 | + 4° |
| Coriandre | | 0,8775 | 10° | 1,4592 | 1,4652 | 1,4805G | + 21° ? |
| Cubébe | | 0,9414 | 10° | 1,4953 | 1,5011 | 1,5160G | + 204° |
| Aneth (4) | C ²⁰ H ¹⁶ | 0,8922 | 11°,5 | 1,4764 | 1,4824 | 1,4965 | + 14°,5 |
| Sureau (5) | C ²⁰ H ¹⁶ | 0,8584 | 8°,5 | 1,4686 | 1,4749 | 1,4465 | + 136° |
| Eucalyptus amygdalina . . | C ²⁰ H ¹⁶ | 0,8812 | 12°,5 | 1,4717 | 1,4788 | 1,5021 | + 4° |
| Eucalyptus oleosa | | 0,9322 | 13°,5 | 1,4661 | 1,4718 | 1,4901 | + 4° |
| Geranium (6) | | 0,9043 | 21°,5 | 1,4653 | 1,4714 | 1,4889G | + 20° |
| Lavande | | 0,8903 | 20° | 1,4586 | 1,4648 | 1,4862 | + 184° |
| Limon | C ²⁰ H ¹⁶ | 0,8488 | 18°,5 | 1,4667 | 1,4727 | 1,4946 | + 8° ? |
| Nard (7) | | 0,9932 | 24° | " | 1,4705 | " | + 0° |
| Nard de Penang | | 0,8722 | 12°,5 | 1,4756 | 1,4837 | 1,5042 | + 28° |
| Melaleuca ericifolia . . . | | 0,9030 | 9° | 1,4655 | 1,4712 | 1,4901 | + 11° |
| Melaleuca linarifolia . . . | | 0,9616 | 9° | 1,4710 | 1,4772 | 1,4971 | + 118° |
| Menthe (M. viridis) . . . | | 0,9342 | 19° | 1,4767 | 1,4840 | 1,5015G | + 21° |
| Myrthe | C ²⁰ H ¹⁶ | 0,8911 | 14° | 1,4823 | 1,4880 | 1,4879 | + " |
| Carvi | Formée de | 0,8845 | 19° | 1,4601 | 1,4671 | 1,5142 | + " |
| Carvi de Hambourg 1 ^{re} dist. | Carvène C ²⁰ H ¹⁶ | 0,9121 | 10° | 1,4829 | 1,4902 | " | + 26° |
| Carvi de Hambourg 2 ^e dist. | Carv. C ²⁰ H ¹⁴ O ² | 0,8811 | 10°,5 | " | 1,4784 | 1,5158 | + 126° |
| Myrthe | | 1,0189 | 7°,5 | 1,5196 | 1,5278 | 1,5472G | + 15° |
| Neroli | | 0,8769 | 18° | 1,4614 | 1,4676 | 1,4835G | + 44° |
| Nutmeg (8) | C ²⁰ H ¹⁶ | 0,8636 | 18° | 1,4644 | 1,4709 | 1,4924 | + 9° |
| Nutmeg de Penang | C ²⁰ H ¹⁶ | 0,9069 | 20° | 1,4749 | 1,4818 | 1,5053 | + 32° ? |
| Écorce d'orange | | 0,8509 | 20° | 1,4623 | 1,4699 | 1,4916 | + 216° |
| Écorce d'orange de Flo- rence | | 0,8864 | 20° | 1,4707 | 1,4774 | 1,4980 | + 9° |
| Persil | | 0,9936 | 8°,5 | 1,5068 | 1,5162 | 1,5417G | |

| NOM. | DENSITÉ à 15°, C. | Température. | INDICES DE RÉFRACTION. | | | Polarisation rotatoire. |
|--|-------------------------|--------------|------------------------|----------|----------|----------------------------|
| | | | Réfr. A. | Réfr. D. | Réfr. H. | |
| Patchouli | 0,9354 | 21° | 1,4990 | 1,4990 | 1,4990 | |
| Patchouli de Penang | 0,9592 | 21° | 1,4980 | 1,4980 | 1,4980 | |
| Patchouli de France | 1,0119 | 14° | 1,5074 | 1,5074 | 1,5074 | |
| Menhe poitrée | 0,9028 | 14°,5 | 1,4612 | 1,4612 | 1,4612 | |
| Menhe de Florence | 0,9116 | 14° | 1,4628 | 1,4628 | 1,4628 | |
| Petit-grain | 0,8755 | 21° | 1,4536 | 1,4536 | 1,4536 | |
| Rose | 0,8912 | 25° | 1,4567 | 1,4567 | 1,4567 | |
| Romarin | 0,9080 | 16°,5 | 1,4632 | 1,4632 | 1,4632 | |
| Rosewood (Convolvul. scoparins). | 0,9064 | 17° | 1,4843 | 1,4843 | 1,4843 | |
| Santal (santal. alb.) | 0,9750 | 24° | 1,4959 | 1,4959 | 1,4959 | |
| Thym | 0,8543 | 19° | 1,4695 | 1,4695 | 1,4695 | |
| Térébenthine | 0,8727 | 13° | 1,4072 | 1,4072 | 1,4072 | |
| Verveine (Aloysia citriodora). | 0,8812 | 20° | 1,4791 | 1,4791 | 1,4791 | |
| Gaultheria | 1,1423 | 15° | 1,5163 | 1,5163 | 1,5163 | |
| Absinthe | 0,9122 | 18° | 1,4631 | 1,4631 | 1,4631 | |

L'essence de cajeput est celle qui a exercé le moins d'influence sur les rayons lumineux.

Par distillation fractionnée, beaucoup de ces essences ont pu être décomposées en hydrocarbures et en composés oxygénés. Sous ce rapport, l'auteur insiste sur l'essence bleue qu'il a extraite de l'essence d'absinthe, de celle de millefeuilles, et qui est identique à l'azulène que M. Piesse a préparée avec de l'essence de camomille. C'est à l'azulène qu'il faut attribuer la couleur verte de certaines huiles essentielles récemment préparées, couleur qui disparaît avec le temps par suite d'oxydation.

Procédé pour reconnaître l'acide tartrique en présence de l'acide borique; par M. BÄRFÖRD (1). — On connaît les difficultés qui empêchent de reconnaître l'acide tartrique lorsqu'il se trouve en présence d'un excès d'acide borique;

(1) *Zeitschr. Anal. Chem.*, t. III, p. 292.

la potasse ne le précipite pas même en ajoutant de l'acide acétique ou de l'acide chlorhydrique.

M. Barfoed effectue cette séparation au moyen du fluorure de potassium, qui en s'emparant de l'acide borique pour former du fluoborate de potasse, dégage l'acide tartrique et le rend à ses affinités habituelles. Le fluorure de potassium doit être pur; on l'emploie à l'état de dissolution aqueuse, et l'on ajoute de l'acide acétique.

Le liquide se comporte alors comme le fait une dissolution contenant du tartrate alcalin avec de l'acétate de potasse et de l'acide acétique; limpide d'abord, il laisse peu à peu déposer une légère cristallisation de bitartrate de potasse.

La crème de tartre soluble, l'acide borotartrique et d'autres combinaisons tartroboratées, ont pu être ainsi réduites dans leurs éléments. Bien entendu, il importe d'opérer dans un creuset de platine et d'ajouter à l'eau de lavage environ moitié de son volume d'alcool.

Procédé pour reconnaître la présence de l'alcool en petites quantités; par M. CARSTANJEN (1). — Le liquide à essayer est additionné de noir de platine dans un petit ballon, afin de convertir l'alcool en acide acétique. On agite à une température qui ne doit pas dépasser 40° C.; on filtre, on ajoute quelques gouttes de potasse, et l'on évapore à siccité au bain-marie. Le résidu, mêlé avec un peu d'acide arsénieux est introduit dans un tube et soumis à l'action de la chaleur; dans le cas où il y a eu de l'alcool, il se produira du cacodyle reconnaissable à son odeur alliagée (2).

(1) *Zeitschr. Analyt. Chem.*, t. III, p. 385.

(2) L'acide propionique et son isomère le butyroacétique donnent également lieu à des produits cacodyliques ainsi que nous l'avons fait voir il y a longtemps; on peut en conclure que l'alcool propionique se comporte, dans cette circonstance, comme son homologue l'alcool ordinaire.

Sur l'acétone monochlorée; par M. LINNEMANN (1). — Ce composé, obtenu par M. Riche en traitant par la pile, un mélange d'acétone et d'acide chlorhydrique est selon M. Linnemann, isomère de l'épichlorhydrine. L'hydrogène naissant le ramène aisément à l'état d'acétone; la potasse solide le décompose vivement, il détone avec le sodium, donne de l'acide bromhydrique avec le brome, mais ne se combine pas avec les bisulfites alcalins.

Avec l'oxyde d'argent humide, il donne de l'argent métallique, du chlorure d'argent ainsi qu'un sel cristallisable $C^2 H^6 O^3 2AgO$ que l'auteur considère comme formé d'acétate et de glycollate d'argent, bien qu'il n'ait pu réussir à séparer les deux acides en se basant sur la faible solubilité du glycolate de chaux.

Peu soluble dans l'eau froide, l'acétoglycolate d'argent se dissout facilement dans l'eau chaude sans toutefois se séparer ensuite; si cependant on refroidit au moyen de l'eau glacée, le sel se dépose à l'état de masse caséeuse. Par l'évaporation, il se prend en verrues cristallines, du reste fort altérables à la lumière.

En même temps que ces acides, il se forme encore des produits bruns sirupeux, ainsi que de l'acide formique et de l'acide acétique qu'on a pu isoler par les moyens usités.

La présence de ces deux derniers acides confirme à nouveau les idées que M. Chancel et plus tard Gerhardt ont émises sur la constitution des acétones et notamment de l'acétone acétique, laquelle, selon ces savants, est un hydrure d'acétyle $C^2 H^3 + C^4 H^3 O^2$, c'est-à-dire de l'aldéhyde $\begin{matrix} C^4 H^3 O^2 \\ H \end{matrix}$ dans laquelle H est remplacé par $C^2 H^3$.

Sur la recherche du chlore au moyen de l'iodure d'amidon; par M. VOGEL (2). — On connaît la sensibilité qui caractérise l'empois d'amidon ioduré à l'endroit du chlore

(1) *Annal. Chem. und Pharm.*, t. CXXXIV, p. 170.

(2) *Neu. Repert. Pharm.*, t. XIV, p. 55.

libre; malheureusement ce réactif est peu stable et par cela même peu constant. On sait de quelle manière ingénieuse M. Gélis y a remédié en employant de l'amidon conservé avec du chlorure de zinc et additionné d'un peu d'iodure de ce métal (1).

De son côté, M. Mohr conserve la dissolution d'amidon en la saturant de sel marin. Lorsqu'on veut s'en servir pour rechercher le chlore, on n'a qu'à l'additionner d'un peu d'iodure de potassium.

Ces trois réactifs (2) ont été soumis par M. Vogel, à une expérimentation comparative à l'effet de savoir lequel des trois est le plus sensible.

Le chlorogène consistait dans une dissolution d'hypochlorite de chaux titrée. De ces essais il résulte que l'empois d'amidon ioduré est le moins sensible, car il est muet quand la dilution atteint 1/1,000,000, tandis que le réactif de M. Gélis et celui de M. Mohr manifestent encore leur action à raison de 1/3,000,000; leur sensibilité est donc, au moins, trois fois plus grande que celle de l'empois ioduré, non préservé.

Ce rapport se maintient quand on applique les réactifs sur du papier préalablement imbibé d'hypochlorite. Il en est autrement lorsque le papier a été, au préalable, imprégné du réactif; dans ce cas aussi la sensibilité diminue considérablement; celle du papier amidonné ordinaire n'est plus alors que le vingtième de celle des réactifs à base d'iodure de zinc, qui deviennent eux-mêmes insensibles quand la dilution dépasse 1/250000.

(1) Le réactif Gélis a été préparé avec

| | |
|-----------------|------------|
| Amidon. | 5 grammes. |
| Cl Zn. | 20 — |
| Eau. | 100 — |

Faire bouillir pendant une heure. Après le refroidissement on ajoute 2 gram. IZn, puis assez d'eau pour faire 1 litre.

J. N.

(2) Il faut remarquer qu'à la place de l'iodure de potassium prescrit par M. Mohr, M. Vogel a pris de l'iodure de zinc comme M. Gélis. La similitude du réactif explique sans doute, la similitude observée dans les résultats. M. Vogel a employé 1 gr. de I Zn par 1/2 litre d'empois chargé de sel marin.

J. N.

Le papier amidonné à base d'iodure de zinc, est donc douze fois moins sensible que ne l'est le liquide qui a servi à le préparer.

Transformation de l'acide acétique en acide malonique; par M. KOLBE (1). — Acide cyanacétique. — Même sujet; par M. MULLER (2). — Pour effectuer la transformation ci-dessus indiquée, il faut d'abord convertir l'acide acétique en acide monochloracétique, unir celui-ci avec de l'éther, faire bouillir avec du cyanure de potassium en dissolution aqueuse moyennement concentrée, ce qui donne lieu à du chlorure de potassium et à de l'acide cyanacétique $\left. \begin{matrix} C^1 H^1 \\ C^1 Az \end{matrix} \right\} O^1$. Faisant

bouillir celui-ci avec un excès de potasse caustique, on voit se dégager de l'ammoniaque. On fait évaporer, on sursature avec de l'acide sulfurique faible, on agite avec de l'éther qui enlève au liquide une certaine quantité d'acide malonique légèrement coloré, lequel, après purification au noir, cristallise dans sa dissolution aqueuse en donnant de belles tables limpides, possédant tous les caractères de l'acide malonique de M. Dessaignés.

Pareille transformation a été effectuée par M. H. Muller en partant de l'éther chloracétique dissous dans l'alcool et du cyanure de potassium cristallisé. L'éther cyanacétique qui se forme moyennant une douce chaleur est rectifié dans un courant d'hydrogène. Il constitue une huile dense et visqueuse, laquelle, bouillie avec de la potasse alcoolique, donne lieu à de l'ammoniaque et à un malonate. On précipite par de l'acétate de cuivre, et l'on isole par l'hydrogène sulfuré l'acide malonique produit.

Donc, au moyen du cyanure de potassium et d'un composé chloré; on introduit du cyanogène dans une molécule et l'on enrichit celle-ci de C^2 . C'est de cette manière que M. Muller a obtenu, par voie artificielle, de l'acide succinique, en

(1) *Zeitschr. für Chem. und Pharm.*, t. VII, p. 117.

(2) *Ibid.*, p. 146.

opérant sur l'acide propionique chloré qu'il a transformé en
acide cyanopropionique



sur les combinaisons du sélénium avec le phosphore;
par M. HAHN (1). — Les combinaisons que l'auteur a étudiées
sont les suivantes :



Elles se produisent, toutes, directement en chauffant des proportions déterminées de sélénium et de phosphore dans une atmosphère d'hydrogène.

Ce sont des corps solides, bruns et très-combustibles. $\text{Ph}^3 \text{Se}$ est tout à fait indifférent à l'égard des sélénures métalliques; les trois autres forment des séléniosels; mais ceux-ci, chose singulière, sont d'autant mieux définis et d'autant plus stables qu'ils contiennent moins de sélénium, en sorte que PhSe est un acide plus énergique que PhSe^3 qui lui-même l'emporte sur PhSe^5 .

Les combinaisons formées par eux avec les sélénures alcalins sont fort altérables à l'air et à l'eau; celles à base de sélénure de manganèse, de plomb, de cuivre et d'argent possèdent assez de stabilité, mais se décomposent à chaud.

sur la production de la mélasse dans l'extraction du sucre de betterave; par M. STAMMER (2). — Au nombre des causes qui contribuent le plus à faire tourner en mélasse une partie du sucre cristallisable, M. Stammer indique les substances salines introduites par l'eau employée pour épuiser les pulpes. Même alors que celle-ci ne contient que 0,05 pour 100 de sels, elle en introduit une notable proportion dans le jus, car un établissement qui roule sur 1000 quintaux métriques

(1) *Journ. prakt. Chem.*, t. XCIII, p. 431.

(2) *Polyt. Journ.*, t. CLXXII, p. 58.

de betteraves par jour, consomme pour le traitement de celles-ci, environ 62,000 litres de liquide. Cela correspond à 31 kilogr. de sels par jour, soit 5 quintaux métriques pour une campagne de cent cinquante jours.

Tout en admettant qu'une partie de ces sels (par exemple le sulfate et le carbonate de chaux) devient insoluble par suite de l'évaporation, M. Stammer n'en arrive pas moins à cette conclusion que le restant suffit pour rendre incristallisables 30 quintaux métriques de sucre. Une expérience faite par lui confirme ce résultat.

Il s'agit donc d'employer à cet usage de l'eau aussi pure que possible. Celle que le fabricant puise dans la rivière ou dans son puits étant, en général, dépourvue de ce caractère, M. Stammer propose d'utiliser la vapeur qui s'échappe des chaudières d'évaporation, laquelle vapeur, au lieu d'être déversée dans l'air, doit être dirigée dans une chambre à condensation convenablement disposée (1).

Quelques réactions propres à l'éther monochloré; par M. BAUER (2). — En traitant l'éther monochloré par de l'alcool et de l'acétate de potasse, on obtient du chlorure de potassium, de l'acide acétique ainsi qu'un liquide éthéré, à odeur aromatique, qui peut être considéré comme formé de 2 équivalents d'éther ordinaire ayant échangé 1 éq. Cl contre 1 éq. H, et 1 éq. d'éther C^4H^8O contre un autre éq. H, ce qui donne $C^{12}(H^{12}Cl)^{14}O^3$.

Son point d'ébullition est constant à 155° C.

Ce composé a été précédemment obtenu à l'état impur, en traitant l'éther monochloré par de l'alcool sodé.

(1) Une eau pareille sera exempte de substances minérales, mais elle ne sera pas pure pour cela, car elle contiendra probablement des sels ammoniacaux ainsi que des acides, c'est-à-dire les plus grands ennemis du fabricant de sucre.

S'il en était ainsi, le remède pourrait-être pire que le mal, car il ne faut pas songer à neutraliser ces acides ou à chasser l'ammonium, puisqu'on introduirait précisément dans ces eaux ce qu'on cherche à en éliminer.

J. N.

(2) *Ann. Chem. Pharm.*, t. CXXIV, p. 175.

Pareil composé prend naissance quand on traite par l'oxyde d'argent anhydre, de l'éther monochloré étendu d'éther ordinaire.

En remplaçant l'oxyde d'argent par de l'acétate, la réaction est vive et donne lieu à de l'éther acétique ainsi qu'à un composé qui peut être considéré comme formé de 2 éq. d'éther dans lequel 1 éq. H est remplacé par Cl et un autre éq. H par $C^1 H^3 O^2$ ou acétyle.

Le formiate de plomb agit d'une manière analogue à l'acétate d'argent, seulement la réaction est plus lente; le produit bout entre 180 et 200° C.

Sur l'acide aloétique; par M. FINCKH (1). — On n'est pas d'accord sur la formule de l'acide aloétique ou, comme l'appelaient Schéele et Braconnot, « l'amer d'aloès artificiel; » mais on s'accorde à voir une grande analogie de constitution avec l'acide chrysammique qui se produit en même temps que lui lorsqu'on traite l'aloès par l'acide azotique.

Le produit de cette réaction contient encore de l'acide picrique. Pour séparer ces trois acides, on se base sur la moindre solubilité du chrysammate et du picrate de potasse : traitant par beaucoup d'eau bouillante, on dissout le tout; cependant le chrysammate se dépose le premier, puis vient le picrate, surtout quand on évapore quelque peu.

Les eaux mères retiennent l'acide aloétique; on ajoute de l'acétate de baryte et l'on évapore au bain-marie; par le refroidissement, l'aloétate de baryte cristallise en verrues qu'on lave à l'eau froide, qu'on fait ensuite dissoudre dans l'eau chaude et qu'on additionne d'acide azotique étendu; l'acide aloétique se sépare à l'état de poudre jaune, amorphe, qui brunit à 120° en perdant 1 éq. d'eau.

Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout à chaud en communiquant au liquide une couleur pourpre qui jaunit en présence des acides pour repasser au rouge sous l'influence des alcalis.

(1) *Ann. chem. pharm.*, t. CXXIV, p. 236.

L'acide aloétique se dissout aisément dans l'alcool ; la dissolution est rouge, sa saveur est âcre et amère. Il détone quand on le chauffe sur une lame de platine.

Il décompose les carbonates ; avec les dissolutions métalliques il forme des précipités généralement peu solubles dans l'eau.

L'aloétate de potasse et celui de soude sont très-solubles dans l'eau et cristallisent difficilement. Celui d'argent détone pour peu qu'on chauffe.

Avec les sulfhydrates alcalins, l'acide aloétique échange de la vapeur nitreuse contre de l'hydrogène et donne lieu à un composé bleu, peu soluble dans l'eau pure, mais se dissolvant dans les liquides alcalins. L'auteur lui attribue la formule provisoire $C^{28}H^8Az^2O^{14}$ et le fait péniblement dériver de l'acide aloétique.

Voici les formules que l'auteur attribue à ce dernier ainsi qu'à l'acide chrysammique :



Diffusion de l'inosite; par M. MARMÉ (1). — Découverte par M. Scherer dans le muscle du cœur, cette matière sucrée a été depuis, retrouvée dans d'autres organes du corps humain, et même dans des plantes, notamment dans la fève verte du *phaseolus vulg.*

M. Marmé l'a recherchée avec succès dans d'autres légumineuses fournies par les genres *pisum*, *robinia*, *lathyrus*, puis dans la baie verte de l'asperge, dans les sommets de *brassic. oler. et capit.* (2), dans la digitale et son extrait, la dent de lion (*taraxac. off.*).

Voici comment il isole ce principe immédiat :

La plante est épuisée par l'eau ; le liquide est purifié par l'acétate de plomb, ou même le tannin ou un lait de chaux, après quoi on précipite par de l'acétate basique de plomb ; on lave

(1) *Ann. Chem. und Pharm.*, t. CXXIX, p. 222.

(2) C'est avec ces sommets que se confectionne la choucroute ; c'est probablement dans la présence de l'inosite qu'il faut chercher l'origine de l'acide lactique qui accompagne cet aliment.

bien ce précipité, on le suspend dans l'eau, et on l'expose à un courant d'hydrogène sulfuré; le liquide est soumis à l'évaporation jusqu'à ce qu'il se trouble par l'addition de l'alcool, après quoi l'on ajoute de nouvel alcool (le double environ) et l'on chauffe; le tout redevient limpide, mais au bout de quelques jours il se dépose des cristaux; une addition d'éther hâte le dépôt de ceux-ci.

Le procédé par la dialyse n'a rien donné de net, bien que le liquide dialysé contienne un peu d'inosite.

La présence de l'inosite a été reconnue au moyen du procédé de M. Scherer et que voici :

On évapore presque à siccité sur une lame de platine, avec un peu d'acide azotique, la substance censée contenir de l'inosite, ensuite on ajoute de l'ammoniaque, puis du chlorure de calcium et l'on évapore de nouveau avec précaution; il se produit alors une belle coloration rose que M. Scherer considère comme caractéristique de l'inosite, car il n'a pu la reproduire avec aucun autre carbohydrate.

Procédé pour reconnaître la présence du sublimé dans le calomel; par M. BONNEWYN (1). — Ce procédé très-expéditif, repose sur l'action que le fer exerce sur le sublimé ou bichlorure de mercure et sur son inertie en présence du protochlorure. Du calomel placé sur une lame de fer bien polie, puis arrosé d'une goutte d'alcool ou d'éther, n'altère en rien le brillant de cette lame lorsqu'il est pur; tandis qu'il la noircit même lorsqu'il ne contient que 1/50,000 de bichlorure de mercure.

Cette tache noire, ne disparaît qu'après une friction prolongée.

J. NICKLÈS.

(1) *Arch. der Pharm.*, t. CXXI, p. 52.

BIBLIOGRAPHIE. — *Publication du Nouveau Codex.*

On lit dans la *Bibliographie de la France*, une note sur le nouveau Codex, dont nous extrayons ce qui suit :

« Sur le rapport présenté à S. M. l'Empereur par LL. EExc. le Ministre de l'agriculture, du commerce et des travaux publics et le Ministre de l'instruction publique, le 20 juin 1861, une commission spéciale, composée de professeurs des écoles de médecine et de pharmacie, fut formée à l'effet de s'occuper de la révision du *Codex* ou *Pharmacopée française* et de préparer une nouvelle édition de cet ouvrage.

« Un arrêté de S. Exc. le Ministre de l'instruction publique, en date du 17 janvier 1865, relatif à l'adjudication, contenait, entre autres dispositions, que « seraient admis à concourir à cette adjudication les imprimeurs, libraires ou éditeurs d'ouvrages de sciences médicales résidant à Paris qui auraient été agréés par le Ministre. »

« L'adjudication, qui devait être prononcée en faveur de celui qui offrirait le plus bas prix possible de vente par chaque feuille in-octavo de seize pages, a eu lieu le 23 mai 1865 au ministère de l'instruction publique.

« Cinq libraires de Paris se sont présentés à l'adjudication. MM. J. B. Baillière et fils, libraires de l'Académie de médecine, ont été déclarés adjudicataires et chargés de la publication du *Codex*.

« Le travail de la coordination de tous les matériaux et de la rédaction étant terminé, on peut espérer une assez prochaine publication.

« Il ne sera pas sans intérêt de rappeler à cette occasion que l'usage du premier *Codex* avait été ordonné par l'arrêt du Parlement de Paris du 23 juillet 1748, et qu'il fut remplacé successivement par le *Codex medicamentarius*, publié en 1818 chez Hacquart, en 1837 chez Béchét jeune.

« Le *Codex* de 1837 n'est plus en harmonie avec l'état de la science. La publication du nouveau *Codex* remplira une lacune depuis longtemps signalée. »

Rapport sur la pepsine fait à la Société de pharmacie de Paris.

Par une commission composée de MM. GUIBOURT, BOUDET, BOUDAULT, REGNAULD, auxquels se sont joints M. Bussy et M. le docteur Lucien CORVISART.

M. GUIBOURT, rapporteur.

§ I^{er}. *Exposition.*

La Société de pharmacie de Paris, reconnaissant, dès l'année 1859, l'utilité qu'il y avait à s'occuper de questions relatives à la rédaction d'un nouveau CODEX, en avait distribué le travail à un grand nombre de commissions, et l'on peut dire que les honorables membres qui les composaient n'ont épargné ni temps ni labeur pour mener à bonne fin une œuvre aussi considérable. Dans le cours de ces travaux, l'adoption d'une formule pour les *pilules de pepsine* ayant été proposée, il fut remarqué qu'il existait une grande variation dans la nature des pepsines répandues dans le commerce, et que la plupart de celles qui s'y trouvaient étaient plus ou moins dépourvues de la propriété qui a fait la réputation de ce médicament ; de sorte que, avant d'adopter aucune formule ayant la pepsine pour base, il était nécessaire de s'assurer d'un procédé qui pût fournir un produit d'une nature et d'une efficacité suffisamment constantes. Cette recherche fut confiée à une commission composée de MM. Guibourt, Boudet, Boudault et Regnaud, auxquels se sont joints M. Bussy et M. le docteur Lucien Corvisart, que la commission a priés de vouloir bien participer à ses travaux. C'est le résultat des recherches et des expériences de la commission ainsi constituée que nous venons soumettre à la Société.

La PEPSINE est un principe sécrété par la muqueuse de l'estomac des vertébrés qui concourt à convertir la nourriture brute que prennent ces animaux en une pulpe d'apparence homogène qui est le *chyme*, et qui, suivant la plupart des physiologistes, a pour effet spécial de transformer dans l'estomac les aliments azotés en un corps soluble diversement dénommé.

Lorsque par suite d'une lésion de l'estomac la sécrétion de la pepsine diminue ou se trouve supprimée, la digestion de ces aliments diminue ou s'arrête. On a donc tenté d'administrer la pepsine à l'homme quand il y a lieu de penser que l'absence de cette matière dans l'estomac est la cause de digestions nulles ou incomplètes. M. le docteur Lucien Corvisart, l'un des premiers, a conseillé cette médication, qui, après lui, a été adoptée par un grand nombre de médecins.

Mais il est difficile d'obtenir le principe pepsique parfaitement pur. Ce n'est donc pas sous cet état qu'on a proposé de l'appliquer à la médecine, mais bien sous la forme d'une matière qui, malgré la présence de beaucoup d'autres principes, et moyennant l'intervention d'un acide, présente à un degré encore très-marqué une propriété thérapeutique digestive. Pour arriver à ce résultat, on a proposé un assez grand nombre de procédés. Avant de parler de celui publié en 1854, par M. Boudault, nous en citerons quelques autres.

Quelques chimistes se bornent à prendre un estomac de porc ou la caillette d'un ruminant. Ils les lavent, en ratissent l'intérieur avec un couteau en os, et font dessécher à une douce chaleur la pulpe qui en résulte. Le produit de cette opération est actif, mais il offre une odeur repoussante qui devient facilement putride; nous n'admettons pas qu'il puisse être appliqué à la thérapeutique.

On trouve dans le *Manuel pharmaceutique* de M. Hager (Lespæ, 1861) une *pepsine allemande* ainsi formulée :

Pr. des estomacs récents de porc ou les quatre estomacs
des animaux ruminants Q. V.

Lavez à l'eau froide et raclez la membrane muqueuse avec un couteau en os; rassemblez la mucosité et exprimez-la à travers une toile; placez aussitôt la mucosité sur des assiettes plates et desséchez-la très-promptement dans une étuve ventilée, dont la température ne dépasse pas 40° C. Le produit, qui est d'un jaune fauve, est renfermé et conservé dans de petits vases en verre bien bouchés.

Ce produit se vend à Paris, sous le nom de *pepsine allemande*; il est actif, mais d'une odeur repoussante, et il con-

serve l'altérabilité d'une matière animale. On peut difficilement en admettre l'usage médical.

Le procédé suivant est attribué à M. Vogel, de Munich :

Faites macérer pendant vingt-quatre heures, dans de l'eau distillée fraîche, des estomacs de porc récemment extraits, bien nettoyés et découpés ; répétez cette macération pendant plusieurs jours, tant que la matière ne se putréfie pas ; précipitez les liqueurs par l'acétate de plomb, décomposez le précipité par l'acide sulfhydrique. La liqueur séparée du sulfure plombique est évaporée à une chaleur très-moderée, en consistance sirupeuse ; elle est alors traitée par l'alcool absolu qui en précipite la pepsine en une masse blanche, volumineuse. Celle-ci, séchée à l'air, produit une matière visqueuse, jaunâtre, d'une odeur animale particulière.

M. Hagero (ouvrage cité) donne la formule suivante pour ce qu'il nomme la *pepsine française* :

Pr. des estomacs de porc ou des quatre estomacs des animaux ruminants. Q. V.

Traitez-les dans un vase de verre par cinq fois leur poids d'eau distillée ; faites digérer à une chaleur de 30 à 35° C., pendant trois heures, ou jusqu'à ce que l'eau soit convertie en mucilage. Celle-ci étant séparée, traitez le résidu par de nouvelle eau, et répétez l'opération aussi longtemps que les estomacs rendent du mucilage ; ajoutez aux liqueurs mélangées de l'acétate de plomb tant qu'il se produit un précipité ; lavez celui-ci avec de l'eau, délayez-le dans un nouveau volume d'eau, et décomposez-le par un courant de gaz sulfhydrique employé en excès. Filtrez la liqueur et faites-la évaporer à siccité, à une température qui ne dépasse pas 40° C. Triturez le résidu avec la moitié de son volume d'amidon et faites-en une poudre qui sera conservée dans des vases de verre bien bouchés.

Ce procédé est une imitation de celui de M. Boudault. L'auteur du manuel ajoute que l'évaporation de la liqueur pepsique se ferait très-bien à froid dans un appareil fermé, au-dessus de l'acide sulfurique concentré ; mais il est évident que ce n'est pas là un procédé usuel de fabrication.

Plus récemment M. Brucke a conseillé un autre procédé que l'on trouve dans le *Journal de pharmacie et de chimie de*

1862 (t. XLII, p. 525). L'auteur a pensé que la pepsine pouvait être séparée de ses dissolvants par la simple agitation avec un certain nombre de corps très-différents qui n'exercent cependant sur elle aucune action chimique. Il a choisi la *cholestérine*, et voici comment il opère :

Deux muqueuses d'estomac de porc sont mises à digérer à a température de 38° dans de l'acide phosphorique affaibli; on filtre, on traite le résidu par de nouvelle liqueur acide, et l'on répète ce traitement jusqu'à la désagrégation complète des membranes.

On neutralise presque complètement le liquide par de l'eau de chaux. On recueille le phosphate de chaux formé *qui a entraîné la pepsine*; on l'exprime, on le dissout dans de l'eau contenant de l'acide chlorhydrique; on le précipite une seconde fois par de l'eau de chaux; on reprend le précipité par l'acide chlorhydrique et l'on filtre.

On ajoute lentement au liquide filtré un soluté de cholestérine fait avec un mélange d'alcool et d'éther. On agite *pour fixer la pepsine sur la cholestérine*; on filtre, on lave le précipité d'abord avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, *puis très-exactement avec de l'eau pure*. On dissout la cholestérine à l'aide de l'éther; il reste enfin un liquide qui, étant filtré, contient *la pepsine* à l'état de pureté.

Nous avons peine à concevoir comment la pepsine, corps soluble dans l'eau, a pu résister à des lavages aussi réitérés. Dans tous les cas, ce n'est pas là non plus un procédé usuel de préparation.

§ II. Préparation de la pepsine officinale.

Dans les abattoirs de Paris, aussitôt que la caillette est retirée du mouton qui vient d'être tué, on ouvre cet organe, on le vide des aliments qui s'y trouvent, on le lave et l'on en frotte rudement la muqueuse interne avec une brosse de chiendent. Il en résulte une pulpe dont la quantité est d'environ 10 litres pour cinq cents caillettes : c'est cette quantité qui a été remise à l'École de pharmacie par M. Boudault; c'est elle qui a servi à la préparation de pepsine que nous avons exécutée nous-mêmes, ainsi qu'il suit :

On délaye cette pulpe dans 20 litres d'eau filtrée; on laisse macérer et l'on agite souvent pendant deux heures. On jette le tout sur une toile grossière; on agite un peu pour faciliter l'écoulement du liquide auquel on ajoute 750 grammes d'acétate de plomb cristallisé, dissous dans S. Q. d'eau.

Le précipité qui se forme est très-abondant; on décante le liquide surnageant et on le remplace deux fois par de l'eau claire. On délaye une dernière fois le précipité dans de nouvelle eau et l'on y fait passer un courant de gaz sulfhydrique jusqu'à ce qu'il y en ait un excès manifeste. Il faut à plusieurs reprises agiter et suspendre le précipité dans le liquide, pour être certain qu'il est entièrement converti en sulfure noir. On divise alors le liquide et le précipité sur un grand nombre de filtres et l'on soumet *immédiatement* le liquide à une évaporation non interrompue, dans des vases peu profonds et d'une grande surface, et à une température constante qui ne doit pas dépasser 45 degrés centigrades.

On évapore jusqu'à ce que le produit soit sec; mais il ne peut être mis sous forme d'écailles transparentes; pendant le temps nécessaire pour le recueillir à l'aide d'un couteau ou d'une corne flexible, il prend la consistance et l'aspect d'une pâte ferme. C'est ce produit que nous nommons *pepsine officinale*, parce qu'il est la base de toutes les préparations pharmaceutiques. Nous en avons obtenu 125 grammes de la pulpe provenant de cinq cents moutons.

§ III. *Examen de la PEPSINE OFFICINALE préparée à l'École de pharmacie.*

Ce produit a la consistance d'une pâte ferme, une couleur ambrée, une transparence très-imparfaite et une odeur peu agréable, mais non repoussante ni putride.

Il a une saveur acidule; il se dissout lentement à froid dans l'eau distillée, mais le liquide est trouble et abandonne sur le filtre 1,14 pour 100 d'un résidu qui brûle avec l'odeur de la corne. La liqueur filtrée donne lieu aux réactions suivantes :

Papier de tournesol, fortement rougi.

Ébullition, transparence moins parfaite, le liquide refroidi laisse apercevoir quelques légers flocons.

Alcool rectifié, précipité blanc très-abondant.

Acide tannique, précipité blanc tournant au violacé.

Acide azotique, rien à froid; le liquide jaunit par l'ébullition, mais conserve sa transparence.

Cyanure ferroso-potassique, rien d'abord; bientôt la liqueur tourne au vert et dépose du bleu de Prusse.

Ammoniaque, précipité gris.

Acétate de plomb neutre, précipité formant une crème blanche et épaisse.

Azotate de baryte, précipité abondant en partie soluble dans l'acide azotique.

Azotate d'argent, précipité très-abondant en partie soluble dans le même acide.

Deutochlorure de mercure, rien.

Chlorure d'or, rien d'abord, puis trouble et précipité jaune persistant.

Chlorure de platine, précipité jaune abondant, passant au rouge brique.

Les réactions précédentes indiquent dans la pepsine officinale la présence des *acides sulfurique, chlorhydrique, phosphorique* et celle de la *chaux*.

Le précipité formé par l'alcool appartient en partie aux sels calcaires, en partie à la pepsine. Celle-ci, sous ce rapport, ressemble à l'albumine; mais elle s'en distingue nettement par la nullité d'action de l'acide azotique et du sublimé corrosif. Ce dernier fait est à noter, parce que la précipitation par le deutochlorure de mercure a été proposée comme moyen pour extraire la pepsine de ses dissolvants. La non-réduction du chlorure d'or par un principe animal azoté est aussi à noter (1).

(1) Voici, comme termes de comparaison, les réactions obtenues avec le suc gastrique et l'albumine de l'œuf.

Suc gastrique de chien, mûre.

Tourne-sol, rougi.

Alcool anhydre, louche laiteux, puis précipité floconneux très-marqué.

Acide tannique, précipité blanc se contractant en une masse grise et tenace.

Acide azotique, rien à froid, la liqueur se trouble avant 100°; par l'ébullition, précipité floconneux.

Oxalate d'ammoniaque, louche et faible précipité.

Azotate de baryte, léger louche persistant dans l'acide azotique.

Azotate d'argent, précipité blanc abondant, diminuant peu par l'acide azotique.

Acétate de plomb neutre, précipité.

§ IV. *Neutralisation de la pepsine officinale par la soude.*

4 grammes de pepsine officinale ont été dissous dans l'eau distillée. Le liquide a demandé pour son exacte neutralisation 4,5 centimètres cubes d'un soluté contenant par centimètre cube 0^{sr},10 de carbonate de soude anhydre fondu, soit 0^{sr},45 de carbonate.

L'acidité de 1 de pepsine est représentée par 0,112 de carbonate.
— de 100 — 11,20 —

Nota. Bien avant le point de neutralisation, il se forme un précipité qui, lavé et séché, pèse 0^{sr},28 ou 7 pour 100 du poids de la pepsine; ce précipité est du *phosphate de chaux*.

La neutralisation, commencée à froid dans un petit matras de verre, est terminée à la chaleur de l'ébullition afin d'éli-

Deutochlorure de mercure, léger louche.

Chlorure d'or, précipité jaune permanent.

Carbonate de soude anhydre; il en faut 1^{sr},20 pour neutraliser 100 grammes de suc gastrique.

Albumine.

(Un blanc d'œuf de poule divisé dans 200 grammes d'eau et filtré.)

Teinture de tournesol rougie, ramenée au bleu.

Alcool anhydre, liquide produit blanc, presque opaque.

Acide tannique; précipité très-abondant donnant au mélange un aspect pâteux.

Acide azotique, à froid, caillé blanc épais, se contractant par l'ébullition; précipité jaune pâle, liquide peu coloré.

Cyanure ferroso-potassique, action nulle.

Azotate de baryte, action nulle.

Chlorure d'or, précipité jaune pâle, très-abondant, pâteux permanent.

Chlorure de platine, précipité jaune très-pâle, permanent.

Deutochlorure de mercure, caillé blanc.

Azotate d'argent, liquide blanc comme du lait, devenant limpide par l'ammoniaque.

Persulfate de fer neutre, précipité rougeâtre, gélatineux, très-abondant.

Acétate neutre de plomb, liquide laiteux.

Ammoniaque, rien.

Acide chlorhydrique, à froid précipité blanc qui se redissout par l'ébullition. La liqueur, abandonnée à elle-même, prend peu à peu une teinte violacée.

miner tout l'acide carbonique qui rougirait le tournesol employé comme indice de la neutralité.

Autre essai : 5 grammes de pepsine *brunâtre* (1) ont été dissous dans l'eau distillée; on a filtré; le résidu insoluble pèse 0^{gr},16 ou 3,20 pour 100.

Le liquide filtré demande, pour être neutralisé, 7^{cc},2 de solution alcalin, soit 0^{gr},72 de carbonate de soude anhydre.

| | |
|---------------------------|---------------------|
| | gr. |
| 1 gramme de pepsine exige | 0,144 de carbonate. |
| 100 grammes — | 14,40 — |

Le phosphate de chaux précipité pèse 0^{gr},25 ou 5 pour 100 de pepsine.

La moyenne des deux expériences donnerait pour 100 de pepsine :

| | |
|--|-------|
| Résidu insoluble. | 2,17 |
| Carbonate de soude pour la saturation. . | 12,80 |
| Phosphate de chaux. | 6 |

§ V. *Décomposition par le feu.*

La pepsine brune, chauffée dans une capsule de platine, se boursoufle considérablement et laisse un charbon très-dur et difficile à incinérer.

Ce charbon, pulvérisé et traité par l'eau, fournit un liquide dont voici les réactions :

Tournesol, action nulle, le liquide est parfaitement neutre.

Acide azotique, aucune effervescence.

Axotates de baryte. . .
— d'argent. . . . } précipités blancs entièrement solubles dans l'acide
Acétate de plomb. . . . } azotique.

Chlorhydrate de magnésie, précipité blanc, abondant.

Ammoniaque, rien.

Remarque. Nous n'avons pas été peu surpris de voir un liquide salin provenant d'un produit riche en acides sulfurique et chlorhydrique, n'en plus offrir trace après la calcination;

(1) Cette pepsine provenait de la même opération que la pepsine *blonde* précédente; mais elle était le produit des dernières liqueurs filtrées et sa dessiccation s'est trouvée retardée de vingt-quatre heures. Elle était *brunâtre*, plus molle et plus hygrométrique.

nous avons bientôt compris que l'acide phosphorique libre (1) dont la présence était indiquée par les essais précédents, avait chassé les deux premiers acides de leurs composés salins, et avait amené la neutralité du produit.

Suite. Le charbon épuisé par l'eau a été traité par l'acide azotique affaibli : le liquide, évaporé presque à siccité, laisse un produit entièrement soluble dans l'eau, d'où l'ammoniaque précipite du phosphate de chaux. Il ne reste rien en dissolution ; toute la chaux se trouvait à l'état de phosphate.

Le charbon épuisé par l'acide azotique est facile à incinérer et laisse un résidu blanc, rude et rayant le verre, qui représente 0,34 pour 100 du poids de la pepsine. C'est de la silice pure qui provient, à n'en pas douter, de la poussière déposée par l'air sur les vases évaporatoires. Nous la mentionnons pour ne rien omettre de ce que contient la pepsine obtenue dans les conditions où nous avons opéré.

§ VI. Détermination des acides et des bases.

10 grammes de notre pepsine ont été dissous dans l'eau distillée ; la liqueur filtrée a été précipitée par l'acétate de plomb neutre, et le précipité a été exactement lavé. Les liqueurs ont été concentrées par l'évaporation ; il en résulte deux produits à examiner : un *précipité plombique* et un *liquide salin* (S).

Examen du précipité plombique.—Ce produit non séché a été traité par de l'acide azotique étendu, et l'on a filtré. Il en est résulté : 1° une liqueur (P) contenant la pepsine et les sels plombiques solubles dans l'acide ; 2° un résidu de *sulfate de plomb* pesant 1^{re},25, et représentant 0^{re},383 d'acide sulfurique réel, soit 3,83 pour 100 de pepsine. Il est certain que cet acide pro-

(1) On a beaucoup discuté sur la nature de l'acide qui se trouve à l'état libre dans le suc gastrique, acide auquel on a longtemps attribué la force digestive de ce liquide. Les uns nommaient l'acide chlorhydrique, les autres l'acide lactique. Nous pensons que le suc gastrique peut renfermer plus ou moins à l'état libre ou de sur-sels, tous les acides des sels du sang. Nous ferons remarquer cependant que le suc gastrique du chien paraît contenir fort peu d'acide phosphorique. Il est possible que la présence des phosphates et par suite de l'acide phosphorique dans notre pepsine, tiennent au mode de préparation.

vient presque entièrement de l'eau commune employée dans la préparation.

La liqueur P a été précipitée par l'ammoniaque en excès. Le liquide surnageant a été perdu, mais le nouveau précipité plombique a été lavé, puis soumis sous l'eau à un courant d'acide sulfhydrique; le sulfure de plomb lavé et séché pesait 5^{gr},68.

Le liquide acide provenant du lavage du sulfure a été additionné d'ammoniaque. Il s'est formé un précipité de *phosphate de chaux* pesant sec 0,23. Ainsi, qu'on veuille bien le remarquer, notre pepsine officinale, contenant une assez forte proportion de phosphate de chaux, avait été extraite du précipité plombique formé par l'acétate de plomb dans l'eau de lavage des caillettes de mouton, et voici le soluté acide de cette même pepsine qui, précipité de nouveau par l'acétate de plomb, cède encore au précipité plombique le phosphate calcaire qu'il contient. Le phosphate de plomb exerce donc une action attractive sur le phosphate de chaux, puisqu'il l'enlève à un liquide acide.

Le liquide acide provenant du lavage du sulfure et précipité par l'ammoniaque devait contenir l'acide phosphorique libre que nous avons reconnu dans la pepsine officinale. En effet, ce liquide additionné de sulfate de magnésie a formé, à l'instant même, une abondante cristallisation de phosphate ammoniacomagnésien, reconnaissable au microscope par sa forme de barbes de plumes partant d'un centre commun, comme les six rayons d'un hexagone régulier. Le précipité, bien lavé et séché à l'air, pèse 2^{gr},64 et représente 0^{gr},74 d'acide phosphorique anhydre, soit 7,4 pour 100 du poids de la pepsine.

Enfin le liquide qui avait fourni le phosphate ammoniacomagnésien étant additionné de nitrate d'argent a donné 0^{gr},35 de chlorure d'argent représentant 0,09 d'acide chlorhydrique.

Examen du liquide salin (S).— Ce liquide provient du soluté de pepsine précipité par l'acétate de plomb; on y a fait passer un courant de gaz sulfhydrique, et la liqueur filtrée a été évaporée en consistance sirupeuse; elle n'a pas cristallisé. On l'a évaporée à siccité et le résidu a été calciné; il pèse 1^{gr},12; traité par l'eau, il fournit un liquide très-alcalin, faisant une vive effervescence avec les acides, et dont le produit sec pèse 0^{gr},78. Ce produit,

redissous dans l'eau et neutralisé par l'acide acétique, forme un précipité jaune avec le chlorure de platine; mais il contient une forte proportion de chlorure de sodium qui cristallise en petits cubes isolés. Il contient aussi une certaine quantité de sulfate et pas de phosphate.

La partie insoluble du produit de l'incinération pèse 0,39 et se dissout avec une vive effervescence dans l'acide azotique; la liqueur évaporée laisse un résidu moitié blanc, moitié rougeâtre, en partie déliquescant, non entièrement soluble dans l'eau. La partie insoluble est formée de phosphate de chaux et d'oxyde de fer.

En résumé et en rapportant les résultats de cette analyse à 100 parties, nous avons trouvé dans la pepsine officinale:

A. Dans le précipité formé par l'acétate de plomb.

| | |
|---------------------------------|-------|
| Acide sulfurique réel. | 3,83 |
| — phosphorique anhydre. | 7,40 |
| — chlorhydrique. | 0,90 |
| — lactique? | perdu |
| Phosphate de chaux. | 2,30 |

B. Dans la liqueur surnageante.

| | | | |
|--|----------------------------|------------------------------|-------------|
| Sels solubles provenant de l'incinération. . . | Chlorure de sodium. . . | contenant un peu de potasse. | 7,30 |
| | Carbonate de soude (1) . . | | |
| | Sulfate de soude. | | |
| Sels insolubles. | Carbonate de chaux (2). . | | 3,90 |
| | Phosphate de chaux. . . . | | |
| Oxyde de fer. | | | |
| Silice. | | | 0,34 |
| | | | <hr/> 25,97 |

Il était nécessaire de faire connaître la nature et la quantité des éléments minéraux contenus dans la pepsine officinale, telle que la commission l'a obtenue, afin qu'on ne se fit pas une fausse idée de ce produit dont la composition très-compliquée peut varier avec la nature de l'eau employée dans la préparation.

Nous ne voyons cependant aucun avantage à recommander l'emploi de l'eau distillée pour délayer la bouillie qui provient du raclage de l'estomac de mouton. L'emploi de l'eau commune

(1) (2) Provenant de la décomposition du lactate,

suivi de la précipitation par l'acétate de plomb a pour résultat principal d'augmenter la quantité des acides libres dans le produit, et cette quantité n'est pas même suffisante pour donner à la pepsine le pouvoir d'opérer la digestion des aliments. Elle a d'ailleurs pour effet d'aider à la conservation du produit.

Nous n'avons pas tenté d'extraire le principe pepsique pur de ce que nous nommons la *pepsine officinale*; on n'en obtiendrait certainement qu'une petite quantité, et nous avons reculé devant un travail dont l'utilité ne nous était pas démontrée.

Après l'étude de la pepsine officinale obtenue suivant le procédé de M. Boudault, il nous restait d'ailleurs à examiner cette pepsine additionnée d'amidon et constituant une poudre blanchâtre d'une administration que l'on jugeait plus facile. Nous devons comparer cette pepsine dite *française* ou *amylacée*, avec d'autres produits étrangers. Nous devons encore, étant reconnu que notre pepsine, déjà acidifiée par suite du mode de préparation, ne l'est pas suffisamment pour opérer la digestion d'un aliment azoté, par exemple la digestion de la *fibrine du sang*, prise comme critérium, nous devons étudier l'action particulière de différents acides sur cette substance, en choisir un, et en déterminer la dose. Enfin il était important de s'assurer pendant combien de temps notre pepsine officinale ou toute autre peut conserver sa propriété digérante.

§ VII. De la fibrine comme moyen d'essai (1).

On se procure facilement la fibrine en s'adressant à un boucher ou à l'abattoir d'une ville; on prend du sang de bœuf, de veau, de mouton ou même de porc récent, et on le bat avec un balai d'osier ou de bouleau. La fibrine qui était dissoute dans le sang, devient insoluble et s'attache aux brins d'osier sous forme de filaments; on la lave à grande eau pour la débarrasser de la

(1) On verra plus loin pourquoi nous n'avons pas considéré la dissolution de l'albumine cuite ou la coagulation du lait comme suffisantes pour déterminer la présence ou faire le titrage de la pepsine. La fibrine répond mieux aux exigences de l'examen.

matière colorante; elle est alors blanche ou à peine rosée et ressemble assez bien à de la charpie mouillée. Comme elle se putréfie promptement et qu'on ne peut pas à tout instant s'en procurer de nouvelle, nous avons pensé à la conserver dans de l'eau salée. On prend donc la fibrine bien lavée et on la fait séjourner pendant quelques heures dans de l'eau contenant un millième d'acide chlorhydrique. La fibrine y prend l'aspect d'une gelée volumineuse, presque transparente, dont on sépare facilement quelques corps étrangers (fragments de paille ou bois et petits amas de graisse). On remplace l'eau acidulée par un soluté concentré de sel marin, et, à l'instant même, la fibrine se contracte et reprend sa forme de charpie mouillée; on la sépare de l'eau salée et l'on en remplit à peu près de petits bocaux qu'on achève de remplir avec de l'eau saturée de sel. Quand on veut s'en servir, on retire la fibrine de l'eau salée, on la lave et on la laisse tremper pendant une heure dans de l'eau pure; on exprime la fibrine entre les mains et on la presse enfin par parties, dans un linge sec, jusqu'à ce qu'elle cesse de le mouiller. 100 parties de fibrine ainsi préparée représentent 24 parties de fibrine séchée à 100°, c'est-à-dire un peu moins que le quart de son poids.

La conservation de la fibrine par le sel marin n'est cependant ni absolue ni indéfinie. Au bout d'un certain temps, on voit se produire des bulles de gaz dans les interstices de la fibrine; peu à peu ces bulles grossissent, et par une légère agitation elles se rassemblent à la partie supérieure du flacon. Si l'on tient celui-ci renversé sur son bouchon en verre, la pression du gaz écarte un peu le bouchon, force le liquide à sortir, et le sel desséché cristallise au dehors. 100 volumes du gaz ayant été recueillis sur le mercure, la potasse caustique en a soustrait 17,10 d'acide carbonique : résidu gazeux, 82,90, auquel l'acide pyrogallique ne fait éprouver aucune réduction de volume. Il ne contient donc pas d'oxygène; mais il contient de l'hydrogène, car il détone par l'approche d'une allumette enflammée.

36 volumes de ce gaz combustible, additionnés de 30 volumes d'oxygène pur, ayant été enflammés par l'étincelle électrique, 33 volumes ont disparu, et comme le résidu (33 volumes) ne contenait pas d'acide carbonique, le gaz brûlé était de l'hy-

hydrogène pur, dont 22 volumes + 11 d'oxygène représentent les 33 volumes disparus.

Le résidu gazeux (33 volumes), mis en contact avec un bâton de phosphore, a perdu 19 volumes qui, joints aux 11 volumes employés pour la combustion de l'hydrogène, reforment les 30 volumes d'oxygène employés. Les 14 volumes de gaz restants sont de l'azote. Les 26 volumes de gaz inflammable contenaient donc 22 d'hydrogène et 14 d'azote. Ces quantités calculées pour 82^{vol},90 donnent pour la composition du gaz primitif :

| | | |
|---------------------------|-------|-------|
| Acide carbonique. | 17,10 | } 100 |
| Hydrogène. | 50,66 | |
| Azote. | 32,24 | |

Cette analyse a été faite par M. Baudrimont, agrégé à l'École de pharmacie; appuyée par l'odeur fortement butyrique développée dans la masse, elle montre que la fibrine peut éprouver cette espèce de fermentation. Nous avons pu croire que ce fait était nouveau, mais il a déjà dû être observé, M. Berthelot ayant dit dans sa *Chimie organique fondée sur la synthèse* (t. II, p. 641) :

« La fermentation butyrique peut être réalisée avec les acides lactique, tartrique, etc., et même avec les matières azotées analogues à la fibrine (1). »

Mais cette fermentation ne commence pas tout de suite; elle marche très-lentement d'abord et ne s'accélère que plus tard. La fibrine conserve encore assez longtemps sa couleur blanche un peu rosée, sa ténacité, son élasticité; dès qu'elle devient grisâtre et facile à déchirer, il faut la rejeter. Elle laisse en dernier lieu un résidu assez considérable, sans consistance, et d'un gris foncé.

§ VIII. Action des acides seuls sur la fibrine.

Tous les essais qui suivent ont été faits en mettant dans de

(1) Antérieurement encore, M. Wurtz avait observé que la fibrine abandonnée à la putréfaction ou chauffée avec de la chaux potassée, fournit une certaine quantité d'acide butyrique (*Annales de chimie et de physique*, 1844, tome XI, p. 253).

petits bocaux ouverts, 20 grammes d'eau acidulées et 6 grammes de fibrine humide. Les bocaux ont été placés dans une étuve à eau, dont la température était maintenue entre 40 et 45° C. Après douze heures de contact, on a filtré les liquides et on les a soumis à l'action de quelques réactifs.

A. Action de l'acide chlorhydrique.

Expérience 1. Eau contenant 0,001 d'acide chlorhydrique liquide (1), 20 gram. (acide réel présent 0^{rs},006).

Après douze heures, pas d'effet apparent; cependant le liquide filtré se trouble un peu par l'ébullition et par l'alcool; il se trouble également par l'addition de quelques gouttes d'acide azotique; le trouble disparaît par la chaleur, mais reparait par le refroidissement.

Exp. 2. Eau contenant 0,003 d'acide liquide, 20 gram. (acide présent 0^{rs},018).

Gonflement peu marqué de la fibrine; le liquide filtré forme un très-faible précipité par l'alcool; il se trouble par l'ébullition et forme des flocons blancs avec l'acide azotique. Le précipité disparaît par la chaleur, mais se reforme par le refroidissement.

Exp. 3. Eau contenant 0,008 d'acide liquide, 20 gram. (acide présent 0^{rs},048).

Fibrine en partie désagrégée; liquide filtrant très-difficilement: il ne se trouble ni par l'alcool ni par l'ébullition; avec l'acide azotique, *précipité blanc, abondant*, qui ne disparaît pas par la chaleur; liquide jaune, précipité d'un jaune foncé.

Avec l'acide tannique, précipité blanc devenant assez promptement coriace et violacé.

Exp. 4. Eau contenant 0,04 d'acide liquide, 20 gram. (acide présent 0^{rs},24).

La fibrine, au lieu d'être gonflée, est contractée; le liquide filtré ne diffère pas en apparence de l'eau pure. Il ne se trouble ni par l'alcool ni par l'ébullition; le tannin y forme à peine un précipité blanc, et l'acide azotique un léger trouble qui

(1) Cet acide, dont la densité était de 1,154, contenait 20,81 d'acide réel pour 100.

disparaît par la chaleur et augmente un peu par le refroidissement. Il y a donc à peine de dissolution.

Résultats. — L'acide chlorhydrique trop étendu d'eau (n° 1) agit peu sur la fibrine, et n'en dissout qu'une petite quantité qu'il convertit en un corps albuminoïde précipitable par l'acide azotique.

L'eau contenant environ 1 millième d'acide réel (n° 2) gonfle fortement la fibrine et en dissout une petite quantité qui se trouve convertie en un corps albuminoïde peu précipitable par l'alcool, troublé par l'ébullition et *précipitable par l'acide azotique*.

L'eau contenant plus de 2 millièmes d'acide réel (n° 3) agit fortement sur la fibrine; elle la divise, la dissout en partie et la change en un corps albuminoïde non précipitable par l'alcool, non coagulable par l'ébullition, mais fortement précipité par l'acide azotique.

Enfin, l'eau qui contient 1 centième de son poids d'acide réel (n° 4) contracte la fibrine, la durcit et n'en dissout qu'une quantité minime convertie comme ci-dessus (1).

(Résultat général.) La fibrine dissoute par l'acide chlorhydrique précipite toujours par l'acide azotique.

B. Action de l'acide lactique (2).

Exp. 5. Eau contenant 0,001 d'acide liquide. 20 gram.

Gonflement considérable; absorption complète de l'eau, pas de liquide filtré.

(1) Trois nouvelles expériences ayant été faites avec de l'eau contenant seulement un $\frac{1}{1000}$ d'acide chlorhydrique réel, l'une d'elles a présenté un résultat très-remarquable.

A. Avec 100 grammes de liquide acide et 6 grammes de fibrine, gelée tremblante; en ajoutant un peu d'eau et filtrant, on obtient une liqueur qui précipite par l'acide azotique.

B. Avec 25 grammes de liquide acide et 6 grammes de fibrine, fibrine très-gonflée, consistante, liquide entièrement absorbé.

C. Avec 25 grammes du même liquide acide et 1 gramme de fibrine, dissolution pour ainsi dire complète. Le liquide filtré forme avec l'acide azotique un coagulum blanc qui occupe plus du quart du volume total.

(2) Cet acide est liquide, transparent, d'un jaune pâle (densité 1,172;

Exp. 6. Eau contenant 0,01 d'acide liquide. 20 gramm.

Gonflement considérable, absorption presque complète de l'eau. Le liquide précipite abondamment par l'acide azotique.

Exp. 7. Eau contenant 0,02 d'acide liquide. 20 gram.

Après six heures, gonflement presque général; après douze heures, il reste encore une petite quantité de liquide qui devient à peine nébuleux par l'ébullition; avec l'acide azotique, trouble laiteux qui ne disparaît pas par l'ébullition et augmente par le refroidissement.

Exp. 8. Eau distillée. 20 gram.
Acide lactique liquide. 0,50

Gonflement complet; un peu de liquide filtré forme avec une goutte d'acide azotique un précipité qui se redissout dans la liqueur; le précipité devient permanent quand on augmente la quantité d'acide.

Exp. 9. Eau distillée. 20 gram.
Acide lactique liquide. 2

Après douze heures, la fibrine est convertie en une masse gélatineuse tremblante. La filtration en sépare une petite quantité de liquide qui ne se trouble ni par l'alcool ni par l'ébullition. L'acide azotique y forme un trouble laiteux que la chaleur contracte en flocons distincts. Ces flocons ne disparaissent pas par l'ébullition et augmentent par le refroidissement.

Conséquence. — L'acide lactique gonfle considérablement la

21° Baumé). Il se colore en jaune doré par l'ammoniaque et conserve sa transparence. Il forme avec l'azotate d'argent un précipité abondant, entièrement soluble dans l'acide azotique. Il n'est précipité ni par l'azotate de baryte ni par l'acétate de plomb neutre. Il est neutralisé par 0,385 de carbonate de soude anhydre. Suivant le rapport de 1 de carbonate de soude à 1,687 d'acide lactique ($C^6H^6O^6$), il renferme 0,6595 de son poids de cet acide. Il n'est pas troublé par le carbonate de soude tant que le point de saturation n'est pas dépassé; mais en mettant un excès de carbonate et à l'aide de la chaleur, il se forme un très-faible précipité de carbonate de chaux. 100 gr. de cet acide concentrés à la température de 45°, se réduisent à 70^{gr},37 d'un acide ayant l'apparence demi-liquide du miel de Narbonne. L'acide ainsi concentré sature 0,547 de son poids de carbonate de soude et contient 93,684 pour 100, d'acide $C^6H^6O^6$.

fibrine et en dissout une certaine quantité qui est convertie en matière albuminoïde, non coagulable par la chaleur ni par l'alcool, mais *toujours précipitable par l'acide azotique*.

C. Action de l'acide phosphorique et du phosphate acide de chaux.

Exp. 10. Eau. 20 gram.
Acide phosphorique liquide à 1,485 de densité (47° B.). 0,20

Fibrine faiblement gonflée; le liquide filtre instantanément et présente les réactions suivantes :

Alcool rectifié, précipité blanc.

Acide tannique, précipité jaunâtre.

Chaleur de l'ébullition, pas de trouble.

Acide azotique. Une goutte forme un précipité qui se redissout dans le liquide. Une plus grande quantité d'acide forme un précipité permanent qui se redissout en partie par l'ébullition et reparait par le refroidissement.

Exp. 11. Eau. 40 gram.
Phosphate acide de chaux liquide, très-concentré. 0,20

Fibrine contractée et durcie; précipité de phosphate de chaux. La liqueur filtre instantanément et ne paraît contenir aucune quantité appréciable de matière albuminoïde en dissolution.

Exp. 12. Eau. 40 gram.
Phosphate acide. 0,40

Fibrine très-gonflée avec commencement de désagrégation. Liqueur mucilagineuse sans précipité de phosphate de chaux. Elle ne se trouble pas par l'ébullition, devient louche par l'alcool et précipite par le tannin. Une goutte d'acide azotique forme un précipité blanc qui se redissout par l'agitation; une plus grande quantité d'acide rend le précipité permanent et abondant; il ne se dissout pas par l'ébullition et devient jaune.

Conséquences. — L'acide phosphorique gonfle faiblement la fibrine, et la partie de celle-ci qui est dissoute précipite toujours par l'acide azotique.

Le phosphate acide de chaux concentré, agissant sur trente fois son poids de fibrine humide, la contracte, la durcit, lui cède de l'acide phosphorique et laisse précipiter du phosphate

de chaux. Aucune partie de la fibrine ne paraît avoir été dissoute.

En doublant la dose du phosphate acide, on gonfle la fibrine et l'on en dissout une quantité très-notable. Il ne se précipite plus de phosphate de chaux. La fibrine dissoute et modifiée n'est plus coagulée par l'ébullition, mais elle est toujours précipitée par l'acide azotique.

D. Action des acides acétique, citrique et tartrique.

Exp. 13, 14. Deux essais ont été tentés, l'un avec 20 milligrammes d'acide acétique concentré, l'autre avec 20 centigrammes du même acide. Dans le premier cas, le gonflement de la fibrine a été très-incomplet; dans le second, le gonflement a été complet et tout le liquide a été absorbé. On n'a pu en filtrer qu'une petite quantité qui précipitait immédiatement par l'acide azotique.

Exp. 15, 16. Les deux mêmes essais ont été répétés avec l'acide citrique cristallisé : dans le premier, l'effet a été nul; dans le second, le gonflement de la fibrine a été peu considérable. Le liquide filtré forme avec l'acide azotique un précipité permanent dès la première goutte d'acide.

Exp. 17, 18. Dans les mêmes circonstances, 1 millièrne d'acide tartrique n'a produit aucun effet. L'acide au centième a fortement gonflé la fibrine et toute l'eau a été absorbée. Néanmoins un peu de liquide filtré formait avec une goutte d'acide azotique, un précipité qui se redissolvait immédiatement; en augmentant la quantité d'acide, le précipité devenait permanent et très-abondant.

Les essais qui précèdent montrent que les acides acétique, citrique et tartrique agissent moins sur la fibrine que les acides lactique et chlorhydrique; cependant, dissous dans l'eau à la dose d'un centième, les deux acides acétique et tartrique peuvent devenir utiles pour déterminer ou augmenter l'action seulement dissolvante de la pepsine.

En résumé, l'acide azotique précipite constamment à froid les liqueurs dans lesquelles la fibrine a été dissoute par les acides dilués seuls, et le précipité croît proportionnellement à la quantité de fibrine dissoute.

§ IX. *Action du suc gastrique sur la fibrine.*

Comme terme de comparaison avec les résultats précédents, nous avons soumis la fibrine à l'influence du suc gastrique de chien en différentes proportions et à différentes époques, mais en observant d'ailleurs les mêmes conditions d'expérience.

Exp. 20. Suc gastrique de chien naturellement acide. . 15 gram.
Fibrine. 6

Examinée après douze heures, la fibrine est complètement désagrégée; la liqueur filtrée forme avec la noix de galle un précipité blanchâtre très-abondant, cailleboté, qui se réunit ensuite en une seule masse coriacée. Elle devient *à peine louche par l'acide azotique à froid*; elle se colore immédiatement et fortement en jaune par la chaleur, elle se trouble et forme un précipité jaune, abondant, par le refroidissement.

Exp. 21. Suc gastrique transparent, d'une odeur de
lait aigri. 30 gram.
Fibrine humide. 6

Au bout d'un quart d'heure d'exposition à l'étuve, désagrégation presque complète. Après douze heures, liqueur trouble et dépôt blanchâtre. Liqueur très-mobile, filtrant facilement, à peine colorée; elle se trouble par l'ébullition et dépose des flocons blancs.

Acide azotique, rien à froid; à chaud, coloration jaune rougeâtre sans trouble; après le refroidissement précipité jaune.

Acide tannique, précipité blanc, abondant, devenant coriace et violacé.

Alcool, trouble et précipité.

Exp. 21. Suc gastrique de chien. 25 gram.
Fibrine. 6

Après douze heures, la fibrine est désagrégée complètement; résidu pulvérulent au fond du vase et pesant sec 0^{gr},35.

Le liquide filtre promptement, *l'acide azotique à froid ne trouble pas* la liqueur.

Ces sucs gastriques nous avaient été remis par M. Corvisart (1).

(1) Le suc gastrique peut varier d'acidité comme de force digestive, suivant

Les deux expériences suivantes ont été faites avec du suc gastrique recueilli à l'École même sur un chien bien portant, et employé le même jour.

Exp. 22 et 23. Suc gastrique de chien. . . 25 gram.
Fibrine. 6

L'expérience 22 a été faite avec le suc gastrique tel qu'il a été sécrété, et dont l'acidité pour les 25 grammes se trouvait égale à la saturation de 0,11 carbonate de soude.

Dans l'expérience 23, le même suc gastrique a été porté par quelques gouttes d'acide hydrochlorique, à une acidité égale à la saturation de 0^{sr},19 carbonate de soude.

Dans les deux cas, la fibrine est complètement désagrégée; aucune des liqueurs *ne précipite ni ne se trouble par l'acide azotique*.

Conclusion : l'acide azotique précipitant abondamment les dissolutions de la fibrine par les acides dilués et ne précipitant pas à froid, les dissolutions qui résultent de l'action du suc gastrique sur la même substance, fournit un réactif précis pour montrer la différence qui existe entre l'action du suc gastrique et celle des acides dilués, sur la fibrine.

§ X. *Action de la pepsine officinale sur la fibrine.*

Exp. 24. Pepsine officinale. 0,75
Eau distillée. 30
Fibrine humide. 7,50 (ou 10 parties).

Température, 40 à 45° C; digestion, douze heures.

La dissolution des 7^{sr},50 de fibrine n'est pas complète; indépendamment d'un dépôt gris, pultacé, assez considérable, une

les animaux comme suivant l'heure de la digestion à laquelle on le recueille. Le suc gastrique a une acidité faible à la première heure, très-forte à la dernière. 25 grammes de suc gastrique peuvent contenir assez d'acide pour saturer de 0^{sr},17 à 0^{sr},19 de carbonate de soude. Il est peu riche en pepsine et peu actif à jeun, comme au moment où il a épuisé son action sur les aliments contenus dans l'estomac. Le suc gastrique recueilli à la troisième heure de l'ingestion des aliments, lorsque ceux-ci sont très-durs et réfractaires comme les ligaments cervicaux du bœuf, est très-actif; ce fait a été vérifié dans les expériences 22 et 23, dans lesquelles on s'est servi de suc gastrique recueilli dans la condition précédente.

partie de la fibrine conserve sa forme. Cette partie, facilement séparée du dépôt gris, lavée et pressée dans un linge, pèse 0",50.

Le liquide filtre promptement : avec l'alcool, précipité blanc abondant; avec le tannin, précipité coriacé, violacé. *Le liquide ne se trouble pas par l'ébullition; l'acide azotique n'agit pas à froid; le liquide se colore en jaune par l'ébullition, sans former de précipité.*

| | |
|-------------------------------------|--------------------|
| <i>Exp. 25. Pepsine officinale.</i> | 0,25 |
| Acide lactique liquide. | 0,40 |
| Fibrine. | 6 (ou 24 parties). |
| Eau. | 20 |

Mêmes conditions de température et de temps.

Désagrégation complète de la fibrine; le liquide refuse de filtrer, à cause de sa consistance demi-gélatineuse. On y ajoute 40 grammes d'eau, alors il filtre lentement. Il n'est pas d'une limpidité parfaite; il forme avec la noix de galle un précipité coriacé, coloré; il ne change pas par l'ébullition; à froid, les deux premières gouttes d'acide azotique y forment un précipité qui se redissout dans la liqueur, mais bientôt le précipité devient permanent. Ce précipité ne disparaît pas complètement par la chaleur et devient abondant et d'un beau jaune par le refroidissement.

| <i>Autres essais :</i> | 26 | 27 | 28 | 29 |
|-------------------------|------|------|------|------|
| Pepsine officinale. | 1 | 0,75 | 0,50 | 0,25 |
| Acide lactique liquide. | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| Fibrine humide. | 12 | 10 | 10 | 10 |
| Eau. | 20 | 20 | 20 | 20 |

Rapport de la pepsine à la fibrine. 1/12 1/13 1/20 1/40

Les expériences ont commencé avec 6 grammes de fibrine pour chacune. Après deux heures, toutes les fibrines paraissant dissoutes ou désagrégées, on a complété les quantités portées au tableau. Trois heures après, toutes les fibrines paraissaient de nouveau dissoutes. On a continué de chauffer pendant sept heures. Le lendemain, les liqueurs ont été examinées; toutes sont demi-gélatineuses et ne filtrent qu'après avoir été étendues d'eau. Elles ne sont pas complètement limpides et ne changent pas par l'ébullition. Toutes forment avec le tannin et la noix de

galle un précipité qui devient coriacé et plus ou moins coloré en violet (1). L'alcool y produit un précipité blanc abondant; l'acide azotique, ajouté par gouttes, y forme un précipité qui se redissout d'abord dans le liquide, mais qui bientôt devient permanent. Ce précipité disparaît plus ou moins par la chaleur, mais il se reproduit avec une belle couleur jaune et augmente par le refroidissement. Même dans la dernière expérience, sauf un résidu pulpeux et grisâtre que laisse toujours la fibrine, la transformation de la partie dissoute en un corps albuminoïde particulier est complète.

Les expériences précédentes avaient pour but de constater l'utilité déjà admise d'ajouter à la *pepsine officinale*, une certaine quantité d'acide, pour la faire jouir de toute sa propriété dissolvante sur la fibrine. En effet, notre pepsine ne contenant que la quantité d'acide qui résulte de sa préparation, n'a pas pu dissoudre 10 fois son poids de fibrine humide, tandis que la même pepsine, additionnée d'acide lactique, a dissous 40 fois son poids de fibrine, sauf la petite quantité de résidu gris que cette dernière laisse toujours.

Le rapporteur se croyait donc fondé à regarder la pepsine préparée à l'école de pharmacie, *par la commission tout entière*, comme très-bonne, tandis que le savant auteur de la pepsine officinale lui refuse cette qualité, parce que attachant peu d'importance à la quantité de fibrine dissoute, il demande, comme résultat indispensable, que le liquide ne présente aucun des caractères de l'albumine et très-spécialement celui de ne pas précipiter à froid par l'acide azotique. Le rapporteur croit devoir faire à cet égard une réserve personnelle : question de pepsine à part, il n'est pas convaincu de la nécessité que l'aliment azoté dissous, soit privé de tout caractère albumineux pour être digéré par l'estomac. Il lui semble très-utile que la fibrine soit même simplement dissoute, soit par la pepsine, soit par un acide qui paraît la transformer seulement en albumine soluble, parce que des faits nombreux ont montré que l'emploi de ce corps peut être très-avantageux dans plusieurs affections graves de l'estomac. Le rapporteur en rappellera un seul : il y a plus

(1) Cette coloration doit être attribuée au fer contenu dans la fibrine.

de trente ans, M. Payen, membre de l'Institut, à la suite d'une maladie très-grave, en était arrivé au point que l'estomac ne pouvait supporter aucun aliment solide ; il se mourait véritablement d'inanition. Il dut la vie à l'usage *exclusif* et *longtemps continué* d'œufs frais dissous dans dix fois leur poids d'eau. Maintenant encore, l'eau albumineuse n'est-elle pas utilement employée contre la diarrhée des enfants, et différentes affections de l'appareil digestif ? Il n'est donc pas indispensable, pour produire un effet utile, que la fibrine dissoute perde tous les caractères de l'albumine. Cela dit, reconnaissons que l'obtention de ce résultat sert de criterium, pour savoir si la dissolution de la fibrine par un produit quelconque, est causée par la pepsine ou par un acide.

Voici maintenant deux essais exécutés avec une pepsine officinale toute nouvelle, remise par M. Corvisart. Elle a l'aspect d'un extrait blond, très-collant, possédant l'odeur caractéristique de la pepsine.

| | |
|--|----------|
| <i>Exp. 30.</i> Nouvelle pepsine officinale. | 0,37 |
| Eau.. . . . | 25 gram. |
| Fibrine. | 6 gram. |

Après douze heures désagrégation complète ; dissolution comme d'ordinaire dans les bonnes digestions. *Acide azotique ; rien à froid.*

| | |
|--|----------|
| <i>Exp. 31.</i> Nouvelle pepsine officinale. | 0,37 |
| Eau. | 25 gram. |
| Fibrine. | 10 gram. |

Après douze heures, désagrégation complète ; dissolution comme d'ordinaire dans les bonnes digestions ; *acide azotique ; rien à froid.* L'acidité totale des deux pepsines avait été également portée au titre 0^{gr},19 de carbonate de soude.

Cette nouvelle pepsine officinale, *au point de vue de la transformation de la fibrine*, est évidemment supérieure à celle préparée à l'École, et si l'on fixe comme dose normale, pour l'administration d'une pepsine, la quantité capable de transformer complètement 6 grammes de fibrine humide, un essai semblable aux précédents servira à connaître cette quantité. Il est certain alors, que la dose à employer de la nouvelle pepsine pourrait

être moindre que 0^{re},37; mais en employant cette quantité on sera certain de remplir largement la condition voulue.

§ XI. De la pepsine amylacée neutre et acide.

La pepsine étant variable à la fois suivant les saisons, l'état individuel des mêmes animaux et suivant les circonstances de sa préparation, on a préféré à l'usage d'un poids fixe de ce médicament d'énergie inégale, conseiller l'emploi d'une préparation qui fut à la fois d'un poids fixe et d'une énergie uniforme. A cet effet, on fixe préalablement la force digestive de la pepsine et on ajoute une quantité telle d'amidon que 1 gram. du mélange possède uniformément la faculté de dissoudre et de transformer 6 grammes de fibrine humide. Enfin, ayant constaté l'utilité d'ajouter une certaine quantité d'acide à la pepsine officinale *qui en contient déjà*, pour la rendre analogue au suc gastrique complet qui est fortement acide, les auteurs du procédé ont préparé deux *pepsines amylacées*, l'une dite *neutre*, qui ne contient que la quantité d'acide libre qui résulte de sa préparation; l'autre dite *acide*, additionnée d'*acide tartrique*.

Ces deux produits ont donné lieu aux expériences suivantes :

| | |
|--|---------|
| <i>Exp. 32.</i> Pepsine neutre amylacée. | 1 gram. |
| Eau distillée. | 20 |
| Fibrine humide. | 6 |

Après douze heures d'exposition à une température de 40 à 45 degrés, le tiers environ de la fibrine est dissous; le reste n'est pas altéré.

Exp. 33. Autre pepsine neutre amylacée, mêmes quantités et même température.

Trois heures après le commencement de l'expérience, aucun effet sensible ne s'est manifesté. Après douze heures, la moitié environ de la pepsine est désagrégée. La liqueur filtrée se trouble fortement par l'ébullition, et donne lieu à un précipité caséiforme comme le fait l'albumine. L'acide azotique y forme un précipité qui ne se dissout pas à chaud. Dans les expériences 32 et 33 la portion de fibrine dissoute par la *pepsine neutre amylacée* a été convertie seulement en *albumine* proprement dite.

Exp. 34. Pepsine acide amyloée. 1 gram.
 Eau. 25
 Fibrine humide. 6

La solution de pepsine acide a été filtrée avant d'y ajouter la fibrine. Après trois heures, la fibrine était complètement désagrégée, et le liquide agité était uniformément troublé. Après douze heures, liquide trouble surnageant un dépôt gris. Le liquide filtre goutte à goutte; il devient un peu louche par l'ébullition; l'alcool lui donne l'apparence du lait. L'acide azotique, ajouté par gouttes, y forme un précipité blanc qui se redissout d'abord dans le liquide, et qui devient permanent et abondant en augmentant la quantité d'acide; il disparaît presque complètement dans le liquide bouillant, mais il se reproduit par le refroidissement avec une belle couleur jaune.

Exp. 35. Pepsine acide amyloée (N.) . 1 gram.
 Eau. 20
 Fibrine humide. 6

Après trois heures, la dissolution de la fibrine est opérée, sauf le dépôt grisâtre que la fibrine laisse toujours et qui surmonte le dépôt blanc d'amidon. La liqueur est demi-gélatineuse et filtre à peine; on l'étend de partie égale d'eau, alors le liquide filtré ne se trouble pas par l'ébullition, et l'acide azotique y forme un précipité qui se redissout d'abord, puis qui devient permanent et abondant, etc.

| <i>Exp.</i> | 36 | 37 | 38 |
|---|----|----|----|
| Pepsine acide amyloée (marque 4, 5, 6). . . | 1 | 1 | 1 |
| Fibrine humide. | 6 | 10 | 15 |
| Eau. | 20 | 40 | 40 |

Exp. 36. Désagréation complète et dissolution, sauf le dépôt gris habituel.

La liqueur filtrée forme avec la teinture de noix de galle un précipité blanc, floconneux, qui se contracte en une matière brune coriacée.

La liqueur ne se trouble pas par l'ébullition; une petite quantité d'acide azotique ne la trouble pas; une plus grande quantité y produit seulement un léger louche qui disparaît par la

chaleur. La liqueur, qui est d'un jaune foncé, forme en se refroidissant un précipité jaune très-peu abondant.

Exp. 37, avec 10 grammes de fibrine. Désagrégation complète; résidu gris sensiblement double du précédent.

La liqueur filtrée ne se trouble pas par l'ébullition; elle se trouble un peu par l'acide azotique; le trouble disparaît par la chaleur et reparaît par le refroidissement.

Exp. 38, avec 15 grammes de fibrine. Désagrégation toujours complète; le précipité gris est environ le triple de celui du n° 36. La liqueur filtrée est celle qui précipite le plus par la noix de galle, et le précipité coriacé paraît répondre à la plus grande quantité de matière dissoute. La liqueur ne se trouble pas par l'ébullition; elle se comporte avec l'acide azotique comme les précédentes. Ces essais, dans lesquels la quantité de fibrine qui sert d'unité (6 grammes) était de beaucoup dépassée, confirmaient la bonté de cette pepsine.

Il résulte de ces expériences :

1° Que la pepsine dite *neutre amylicée* ne dissout qu'une petite quantité de fibrine pour la convertir en *albumine* proprement dite;

2° Que la pepsine dite *acide amylicée* peut quelquefois, quand elle est d'une qualité inférieure, se borner à désagréger 6 parties de fibrine; mais que celle qui est de qualité supérieure peut désagréger jusqu'à 15 fois son poids de fibrine qu'elle convertit en un corps albuminoïde non coagulable par la chaleur, et fort peu sensible à l'action de l'acide azotique.

Les meilleures pepsines acides amylicées transforment les 6 grammes de fibrine si complètement, que la solution reste absolument limpide sous l'influence de l'acide azotique à froid, comme lorsqu'il s'agit du suc gastrique lui-même.

Quelques personnes regardaient comme indispensable d'examiner le résultat des essais aussitôt après les douze heures de digestion. Mais ayant abandonné la liqueur de l'expérience 34, pendant trente-deux heures, à la température ambiante, elle est restée transparente, sans aucune altération putride, et conservait les mêmes caractères chimiques. Au reste, dans toutes nos expériences, la pepsine, dont l'activité était réelle, a montré la remarquable propriété de s'opposer à la putréfaction beau-

coup mieux que les acides, et surtout que l'acide chlorhydrique étendu, au milieu duquel la fibrine gonflée se putréfie très-promptement.

Nous avons aussi désiré savoir si une exposition plus prolongée à la chaleur modifierait plus profondément la matière provenant de la transformation de la fibrine. A cet effet, tout ce qui restait de l'expérience 35 a été replacé dans l'étuve pendant sept heures. Douze heures encore après, le liquide a été filtré : comme auparavant, il ne se troublait pas par l'ébullition, mais l'acide azotique n'y produisait plus qu'un trouble marqué, disparaissant à la température de l'ébullition pour reparaitre par le refroidissement. La prolongation de l'expérience avait rendu plus complète la transformation de la fibrine dissoute.

§ XII. Détermination de l'acidité dans des échantillons de pepsine acide amylacée reconnue de bonne qualité.

Exp. 39. Nous avons voulu connaître le degré d'acidité de quelques pepsines du commerce. A cet effet, nous avons mélangé partie égale des deux pepsines marquées (N) et (4, 5, 6), cette dernière étant elle-même le produit moyen de trois opérations. Nous avons pris 4 grammes de ce mélange, et nous les avons traités deux fois par 40 grammes d'eau distillée. La liqueur filtrée étant chauffée jusqu'à l'ébullition, on y a versé peu à peu, jusqu'à exacte neutralisation, un soluté contenant par centimètre cube 1 décigramme de carbonate de soude fondu. La quantité de carbonate nécessaire pour que la liqueur n'eût aucune action sur le tournesol a été de 0^{sr},64, soit

| | |
|--|-------|
| | gr. |
| Pour 1 gramme de pepsine acide amylacée. . . . | 0,16 |
| Pour 100 grammes de pepsine acide amylacée. . | 16,00 |

Dans un deuxième essai, on a employé 6,3 centimètres cubes de solution alcaline répondant à 0^{sr},63 de carbonate.

Dans un troisième essai, pour 5 grammes d'une pepsine acide très-active (R), il a fallu employer 7 centimètres cubes de solution alcaline, ou 0^{sr},70 de carbonate, soit 0^{sr},14 pour 1 de pepsine acide.

Après deux années écoulées, nous n'avons pu, faute de substance, examiner si l'acidité des pepsines N, 4, 5, 6, avait varié par l'effet du temps; mais nous avons pu l'examiner pour la pepsine R.

Pour saturer un gramme de cette pepsine R après deux ans révolus, il ne fallait plus que 0^{sr},113 de carbonate de soude, au lieu de 0^{sr},14, chiffre primitif.

Enfin notre pepsine officinale dont le titre acide, au moment de sa préparation, était égal à 0^{sr},112 carbonate de soude, n'était plus après deux ans révolus que de 0^{sr},108.

Ainsi le temps peut faire varier l'acidité primitive des pepsines officinale ou amylacée, sans que les propriétés transformatrices propres à la pepsine diminuent comme on le verra par la suite.

Ces considérations sur l'acidité de la pepsine étant données, on suppose qu'on ait à faire 1 gramme de poudre amylacée dite *neutre*. On prendra par exemple notre pepsine officinale qui dissout et transforme complètement, suivant l'essai (*exp.* 24), plus de six grammes de fibrine à la dose de 0^{sr},75; à ces 0^{sr},75 de pepsine on ajoutera 0^{sr},25 d'amidon, ce qui fera un gramme de poudre neutre.

Si l'on voulait faire de la pepsine amylacée avec la quantité entière d'acide nécessaire à l'intégrité de son action : soient donnés 0^{sr},37 de Pepsine officinale nouvelle (*exp.* 30) reconnus capable de dissoudre et de transformer parfaitement 6 grammes de fibrine, on estimerait par le titrage l'acidité naturelle de ces 0^{sr},37 de pepsine;

Admettons qu'elle soit équivalente à 0,06 c. soude.

on ajouterait

Acide tartrique Q. S. pour saturer. 0,13

Total. 0,19 c. soude.

ce poids d'acide tartrique égal à 0^{sr},20, étant ajouté aux 0^{sr},37 de pepsine, il y aurait lieu de prendre 0^{sr},43 d'amidon pour parfaire le gramme.

Nous trouvons l'acide tartrique préférable pour la préparation de la pepsine acidifiée, parce qu'il est solide et qu'il se prête mieux aux manipulations.

Il est indispensable, lorsqu'on veut titrer la pepsine, de l'amener d'abord à un degré d'acidité fixe équivalant à 0^{re},19 de carbonate de soude sec pour la quantité qui doit transformer la proportion de fibrine prise pour unité, c'est-à-dire 6 grammes.

Cette condition est d'autant plus importante à remplir que la pepsine se trouve dans le commerce avec des proportions d'acide variables soit par l'effet du temps, soit par l'effet des circonstances de sa préparation.

Mais la commission pense que la pepsine médicinale des pharmacies, devrait renfermer la proportion d'acide nécessaire à l'intégrité de son action, et qu'il conviendrait de laisser aux médecins le soin de prescrire, suivant les cas particuliers, de la pepsine sans addition d'acide ou avec un degré d'acidité quelconque.

Titrage ou essai de l'activité de la dose médicinale d'une pepsine quelconque.

La pepsine étant donnée, voici comment on doit procéder à l'examen de son activité : 1° on constate son acidité réelle ; 2° on met cette pepsine dans 25 grammes d'eau ; 3° on ajoute Q. S. d'acide chlorhydrique pour compléter avec l'acide primitif de cette pepsine une acidité égale à la saturation de 0^{re},19 de carbonate de soude sec et fondu ; 4° on agite plusieurs fois le mélange ; 5° on ajoute six grammes de fibrine ; 6° on porte à l'étuve maintenue douze heures à une température fixe de + 40° à + 45° therm. cent. ; 7° on agite une fois vivement à chacune des trois premières heures, puis une fois chacune des trois heures suivantes ; 8° le temps de douze heures écoulé, on examine si la fibrine est méconnaissable et en très-majeure partie dissoute ; 9° on filtre la liqueur en entier : 10 gouttes d'acide azotique à froid n'y doivent produire aucun précipité.

§ XIII. Action de la pepsine acide amylacée et du suc gastrique sur l'albumine coagulée.

Plusieurs personnes ayant proposé de remplacer la fibrine humide par l'albumine coagulée, beaucoup plus facile à se procurer, nous avons fait les essais suivants :

| | | | |
|---|----|----|----|
| <i>Exp.</i> | 40 | 41 | 42 |
| Pepsine acide amylacée (4, 5, 6). | 1 | 1 | 1 |
| Blanc d'œuf coagulé, divisé en très-petits fragments. | 4 | 6 | 10 |
| Eau. | 20 | 40 | 40 |

Température, 40 — 45 degrés; durée, douze heures.

Exp. 40. L'albumine coagulée contenait plusieurs fragments de la pellicule externe de l'œuf. Cette pellicule n'a pas été attaquée; une partie seulement de l'albumine paraît avoir été dissoute. Le liquide filtré est très-mobile et paraît très-peu chargé de matière; il se trouble un peu par la noix de galle, sans former de précipité; il ne se trouble pas par l'ébullition. L'action de l'acide nitrique est nulle à froid; le mélange jaunit par l'ébullition, mais il reste transparent et ne se trouble pas par le refroidissement.

Exp. 41. Plus de la moitié de l'albumine paraît n'avoir éprouvé aucune altération. La liqueur filtrée se comporte comme la précédente par la noix de galle, par l'action de la chaleur et par l'acide nitrique.

Exp. 42. La plus grande partie de l'albumine reste inattaquée. La liqueur filtrée se trouble un peu plus par la noix de galle, sans former de précipité; elle ne se trouble ni par l'ébullition ni par l'acide nitrique.

Il résulte de ces trois essais que l'albumine coagulée est bien plus rebelle que la fibrine à l'action de la pepsine acidifiée, et qu'on ne peut l'admettre comme moyen d'essai.

Exp. 43. Suc gastrique de chien 15 gram., albumine coagulée 4 gram.

La moitié environ de l'albumine n'est pas attaquée; le liquide forme avec la noix de galle un précipité abondant, cailleboté, blanchâtre, qui se réunit en une masse élastique. Il se trouble par la chaleur et forme des flocons épars; il ne se trouble pas à froid par l'acide azotique; le mélange jaunit par l'application de la chaleur, perd un peu de sa transparence, et forme par le refroidissement un précipité jaune, peu abondant. Ce sont les résultats du n° 20 affaiblis. L'albumine coagulée se montre ici rebelle à l'action du suc gastrique comme elle l'a été à celle de la pepsine.

Ces expériences sont conformes à ce qu'on sait sur la difficile

digestion du blanc d'œuf durci; sa texture compacte exigerait dans les essais une agitation continue; de telle façon qu'il n'y a pas lieu de se servir de l'albumine coagulée.

La viande présente les mêmes inconvénients d'imperméabilité relative; de plus elle est d'une composition très-complexe et d'une grande variabilité de texture, de densité, de résistance, etc., suivant même chaque partie d'un même animal; les essais ne seraient pas comparables. Il y a donc lieu de conserver l'essai par la fibrine, qu'une texture plus uniforme, une perméabilité plus grande, une composition plus simple et le caractère différentiel tranché fourni par l'acide azotique, présentent comme la substance particulièrement propre à montrer avec quelque sécurité la présence ou l'absence de la pepsine.

Arrivés à ce point de notre tâche sur la pepsine médicinale, nous avons eu connaissance de ce qui s'est passé, par rapport à des produits analogues, dans plusieurs séances de la Société médicale du Panthéon. Les procès-verbaux de ces séances avaient été communiqués à la commission officielle du Codex; nous les avons pris en sérieuse considération.

Dans une séance du 7 décembre 1864, M. le docteur Kaufmann ayant reproché à des spécialistes français de vendre sous le nom de *pepsine pure* un produit plus ou moins *infect* falsifié avec de la fécule, on s'accorda pour reconnaître que l'addition d'une quantité assez grande d'amidon à la pepsine était pratiquée dans un but annoncé de conservation et non de falsification; mais on blâma ceux qui vendent ce produit sous la dénomination de *pepsine pure*.

Dans sa séance suivante, M. Kaufmann, trouvant que l'essai par la fibrine est long et souvent impraticable, en proposa un autre très-simple et à la portée de tout le monde, fondé sur la propriété que possède la pepsine de cailler le lait. M. Kaufmann s'est en effet assuré que 0^{re},025 d'une pepsine *allemande* presque neutre, coagulent complètement 100 grammes de lait, tandis que 0^{re},25 de pepsine française acide, produisent un effet beaucoup moins marqué.

La discussion a été close par un rapport de M. le docteur Sandras, fait à la Société médicale le 7 février 1865; en voici les passages principaux :

« D'après M. Kaufmann, plus la pepsine est pure, moins il en faut pour coaguler une quantité de lait déterminée.

« M. le docteur Kaufmann, sur le désir exprimé par la Commission, ayant préparé lui-même la pepsine qui a servi à nos expériences, nous appellerons cette pepsine type *pepsine Kaufmann*.

« La pepsine Kaufmann est très-faiblement acide, peu soluble dans l'eau, d'un brun cendré, d'une odeur *nauséabonde*; elle ne se colore pas en bleu par la teinture d'iode.

« La pepsine Boudault *neutre* est franchement acide, plus soluble dans l'eau, presque blanche, d'une odeur qui rappelle celle de l'acide lactique; elle se colore en bleu par la teinture d'iode.

« 5 milligrammes de pepsine Kaufmann ont coagulé en quinze minutes 100 grammes de lait de vache chauffé à 40 degrés.

« 5 milligrammes de pepsine Boudault n'ont rien produit dans le même temps. On a ajouté 10 milligrammes de pepsine; le résultat étant resté le même, après sept minutes et demie, on a encore ajouté 35 milligrammes (en tout 50 milligrammes); au bout de quinze minutes, on obtient un coagulum moins ferme et moins dense que celui obtenu avec une dose dix fois moindre de pepsine Kaufmann.

« Cette expérience prouvait déjà que la coagulation du lait n'était pas le résultat de la présence de l'acide lactique, mais la Commission a voulu en faire une autre avec l'acide lactique versé en nature dans le lait.

« On a d'abord versé dans 100 grammes de lait chauffé à 40 degrés, trois gouttes d'acide lactique; au bout de quinze minutes, il n'y avait pas trace de coagulum. On a ajouté deux nouvelles gouttes, puis deux autres; deux heures plus tard, la coagulation n'était pas encore produite. Les sept gouttes d'acide représentent soixante-dix fois le poids de la pepsine Kaufmann, qui avait coagulé 100 grammes de lait.

« La Commission du Panthéon, dit M. Sandras, a poussé plus loin ses expériences : après avoir essayé la pepsine Boudault dite *neutre*, elle a soumis à l'essai la pepsine dite *acide*. 25 centigrammes de cette dernière n'ont pas produit la

coagulation de 100 grammes de lait. Au bout de quinze minutes, il a fallu employer 40 centigrammes de cette pepsine pour obtenir le même effet qu'avec 5 milligrammes de pepsine Kaufmann.

« Conclusions. La pepsine est un corps qui jouit de la propriété de coaguler le lait avec rapidité, et de dissoudre la fibrine et les autres matières albuminoïdes.

« La dose de pepsine nécessaire pour coaguler le lait, est d'autant plus faible, que la pepsine est meilleure ou plus pure.

« L'association de la fécule ne paraît pas exercer d'influence conservatrice sur la pepsine. »

Notre premier soin, après avoir connu ce rapport, a été de prier M. Laurencel, pharmacien, chargé de la distribution de la pepsine de M. Kaufmann, de nous en remettre un échantillon, ce qu'il a bien voulu faire avec empressement. Cette pepsine se présente sous la forme d'une poudre d'un gris fauve, et d'une odeur *nauséabonde*, comme le dit le rapport de M. Sandras.

La pepsine Kaufmann, examinée au microscope, paraît principalement formée d'agglomérations irrégulières et d'un volume très-variable, d'une matière jaunâtre, translucide, déchiquetée en très-petites parties. On y rencontre quelques lanières plates, longues et étroites, non colorables par l'iode (coton?) et un plus grand nombre de fragments ligneux, plats, à fibres droites et parallèles, colorables en jaune par l'iode (paille); enfin, çà et là, des granules d'amidon, circulaires ou ovoïdes, que l'iode colore en bleu très-foncé. Ces débris pourraient faire supposer que la pepsine qui les présente, est l'estomac même du porc ou du mouton lavé, desséché ou pulvérisé; mais nous pensons qu'elle se rapporte à la pepsine allemande (*pepsinum germanicum*), dont notre confrère M. Lefort a trouvé la formule dans le *Manuale pharmaceuticum* d'Hagero. Nous pensons que c'est également par ce procédé qu'est obtenue la pepsine du docteur Lamatsch, de Vienne, en Autriche.

Cent parties de la pepsine de M. Kaufmann, traitées par l'eau distillée, à la température de 30 à 40 degrés centigrades, ne lui cèdent que quinze parties de substance soluble; le reste (quatre-vingt-cinq parties), se compose des matières démon-

trées par le microscope (1). Quelle que soit l'assurance que l'on puisse avoir qu'une matière animale morte et dans un état certain d'altération, présente moins d'inconvénient dans l'estomac que quand elle est introduite dans le système circulatoire; nous avouons que c'est avec une grande répugnance que nous la prendrions nous-même, ou que nous la verrions administrer à d'autres.

Plus récemment, nous avons reçu l'échantillon d'une autre pepsine préparée à Milan, par M. Erba. Celle-ci a la forme d'une pâte molle, collante, un peu élastique, d'un brun jaunâtre et comme cendré; elle a une odeur de tablette de bouillon un peu forte; délayée dans de l'eau et examinée au microscope, elle présente quelques débris de membrane plissée, très-mince et transparente, et d'innombrables globules transparents, d'une petitesse extrême, dont les plus gros ont environ $1/250$ de millimètre; mais il y en a d'autres, en certain nombre, qui ont de 2 à $3/250$ de millim. de diamètre, dont la forme est un peu anguleuse et qui ont un noyau central obscur. On y observe aussi quelques cellules prismatiques, rayonnées; on y trouve enfin, mais sans aucun doute accidentellement, un très-petit nombre de globules d'amidon que l'iode colore en bleu foncé (2).

La solution de pepsine Erba, filtrée, présente les réactions suivantes :

Tourne-sol, fortement rougi.

Alcool anhydre, précipité blanc (phosphate de chaux).

Ammoniaque, précipité blanc (phosphate de chaux).

Chaleur de l'ébullition, léger trouble.

Acide azotique, rien à froid; à chaud léger trouble, comme par la chaleur seule.

(1) La liqueur filtrée est tout à fait neutre au tourne-sol; elle se trouble à peine par l'alcool, le deutoclaurure de mercure et le nitrate d'argent; elle est un peu plus sensible à l'action du tannin, de l'acétate de plomb, du nitrate de baryte et de l'oxalate d'ammoniaque.

(2) Le dépôt blanc un peu grossier que laisse la pepsine Erba délayée dans l'eau, présente des filets déliés ressemblant à des poils; des amas très-denses de petites cellules, que l'iode colore en brun; enfin un corps volumineux hémisphérique, semblable à un champignon, formé de fibres très-denses et rayonnées, fortement colorées en brun par l'iode.

Tannin, précipité blanc, un peu violacé, non coriace.

Deutochlorure de mercure, trouble marqué.

Azotate d'argent, précipité jaunâtre très-abondant, dont l'acide azotique dissout une partie (chlorure, phosphate et matière organique précipités).

Azotate de baryte, trouble et précipité que l'acide azotique dissout en grande partie.

Chlorure d'or, précipité jaune passant au brun noirâtre.

Cette pepsine dissoute dans l'eau, a beaucoup de rapport avec celle de l'École; elle en diffère cependant parce qu'elle contient un peu d'albumine, beaucoup moins de sulfate, et par l'action réductrice qu'elle exerce sur le chlorure d'or.

Nos premiers essais pour constater l'action des différentes pepsines sur le lait, ont été faits avec 25 cent. de pepsine officinale de l'École ou de pepsine Kaufmann et 100^{cc} de lait ordinaire pris chez une crèmière. Le tout a été exposé pendant six heures à une température de 40 à 45 degrés. Les pepsines amy-lacées, étant moins actives, ont été employées à dose double; voici les résultats obtenus :

Exp. 44, Pepsine de l'École, 0^{cc},25 : caillot ferme, bien séparé; sérum transparent.

Exp. 45, Pepsine Kaufmann, 0^{cc},25 : caillot un peu moins bien séparé, sérum transparent.

Exp. 46, Pepsine Hottot, nouvelle, 0^{cc},50 : caillot bien séparé, contracté; sérum trouble.

Exp. 47, Pepsine Boudault, neutre, ancienne (4,5,6), 0^{cc},50. Caillot non contracté; à la partie inférieure, sérum transparent.

Exp. 48. Pepsine Lebel, 0^{cc},50. Caillot non contracté; au-dessous, peu de sérum transparent.

Exp. 49. Pepsine Paton, 0^{cc},50. Caillot non contracté, le sérum est opalin.

Exp. 50. Pepsine Idanovitch (amylacée, ancienne). Crème montée à la surface; le reste du liquide est un peu translucide.

Exp. 51. Pepsine dite anglaise, 0^{cc},50. Crème montée à la surface, liquide inférieur opaque.

Nous ne connaissions pas alors la pepsine Erba; d'ailleurs, les quantités de pepsine employées étant beaucoup plus fortes que celles conseillées par M. Kaufmann, nous avons refait quelques

essais en employant du lait pur pris dans une vacherie de Paris et non privé de sa crème.

Exp. 52. Pepsine Erba, 0^{re},025; coagulation très-prompte, coagulum très-contracté, solide, d'un seul morceau.

Exp. 53. Pepsine Kaufmann, 0^{re},025; résultat semblable.

Exp. 54. Pepsine de l'École (1863), 0^{re},025; coagulum moins solide, se divisant en partie dans le liquide par l'agitation.

Exp. 55. Pepsine Hottot, nouvelle, 0^{re},050; coagulum d'une seule masse, comme les n^{os} 52 et 53.

Exp. 56. Suc gastrique de chien. 2 gouttes.

Exp. 57. Levûre liquide (1). 2 —

Rien; seulement la crème est montée à la surface, et l'opacité du lait diminue graduellement jusqu'au bas, où il est un peu translucide.

Expériences faites avec le même lait écrémé.

Exp. 58. Suc gastrique, 0^{re},50; caséum très-contracté, dur, tombé au fond du sérum (cela s'explique par l'absence de la crème qui, dans les premières expériences, donne au caséum une densité égale ou inférieure à celle du liquide).

Exp. 59. Levûre liquide, 0^{re},50; même résultat.

(1) Cette levûre liquide est préparée à Orléans. On nous avait annoncé qu'il en fallait 15 gouttes pour coaguler 1 litre de lait; elle offre les caractères suivants :

Liquide jaune pâle d'une odeur de lait aigri, déplaisante; d'une saveur salée; sans action sur le tournesol.

Chauffée à 100°; léger trouble, dépôt de flocons blancs après le refroidissement.

Acide azotique, trouble, qui ne disparaît pas par la chaleur; après le refroidissement, précipité blanc et liqueur incolore (à cause du chlore dégagé).

Alcool, trouble puis précipité blanc floconneux, volumineux.

Ammoniaque, trouble et précipité peu abondant.

Tannin, trouble et précipité blanc abondant, non coriace.

Oxalate d'ammoniaque, précipité comme avec l'eau commune.

Azotate de baryte, précipité blanc diminuant un peu par l'acide azotique; plus abondant qu'avec l'eau commune.

Azotate d'argent, précipité de chlorure très-abondant.

Deutochlorure de mercure; trouble.

Chlorure d'or, précipité jaune passant au brun noir.

Chlorure de platine, trouble jaune peu marqué.

Exp. 60. Pepsine Boudault, neutre, ancienne, 0^{re},05; caséum moins dur, plus volumineux, tombé comme les précédents au fond du sérum.

| | |
|--|-------|
| | gr. |
| <i>Exp. 61. Présure liquide.</i> | 10,00 |
| Acide lactique liquide. | 0,80 |
| Eau. | 40,00 |
| Fibrine. | 10,00 |

Après quatre heures et demie, la fibrine est gonflée mais elle a conservé sa forme. On ajoute encore 20 grammes de présure qui, après les douze heures d'étuve, paraissent n'avoir produit aucun autre effet dissolvant; la liqueur filtrée ressemble à de l'eau. L'alcool en précipite quelques flocons épars. L'acide tannique y forme un précipité coriacé, violacé, peu abondant; la liqueur ne se trouble pas par l'ébullition; à froid l'acide azotique n'y produit aucun trouble; la chaleur y développe une légère coloration jaune; le liquide refroidi est louche et présente quelques flocons suspendus.

Remarque: Quoique la présure mise en expérience ne coagule pas, comme on l'avait annoncé, 1 litre de lait, à la dose de 15 gouttes, on l'a vue, dans l'expérience 59, coaguler fortement 200 fois son poids de lait. Or, dans l'expérience 61, l'acide lactique ajouté à la présure, suffisant seul pour produire le faible effet obtenu, il faut en conclure que la présure n'y est pour rien et que le principe qui, dans la présure, produit la coagulation du lait n'est pas celui qui dissout et transforme la fibrine.

En résumé : d'une part, le lait pouvant se coaguler d'une manière spontanée, d'une autre part des substances qui ne réalisent pas les effets du suc gastrique ou de la pepsine pouvant coaguler le lait, cette coagulation ne peut pas être invoquée comme preuve suffisante de la présence de la pepsine.

Néanmoins, l'expérience ayant démontré que toute pepsine active coagule le lait, le pharmacien pourra toujours en faire l'essai, puisque l'absence de coagulation suffit pour démontrer qu'on agit sur un produit qu'il faut rejeter; mais la coagulation ne prouvant pas la présence d'une pepsine active, il faudra toujours, après la coagulation du lait, avoir recours à l'essai par la fibrine.

§ XIV. *Essai du pouvoir de quelques pepsins du commerce.*

| <i>Exp.</i> | 62 | 63 |
|---------------------------------|------|------|
| Pepsine Kaufmann. | 0,25 | 0,25 |
| Acide lactique liquide. | 0,40 | 0,40 |
| Fibrine humide. | 10,0 | 5,00 |
| Eau. | 20,0 | 20,0 |

Exp. 63. Désagrégation non complète, liquide trouble; précipité grisâtre abondant; liqueur filtrée un peu opaline; étendue d'eau elle devient transparente; elle devient un peu opaline par l'ébullition. *Acide azotique* en petite quantité, précipité soluble dans le liquide, devenant persistant en ajoutant plus d'acide; par l'ébullition, dissolution complète; le liquide se trouble un peu et forme un petit précipité après le refroidissement.

Exp. 64. Désagrégation complète, liqueur trouble, précipité blanchâtre abondant, le liquide filtre vite; il devient très-faiblement louche par la chaleur. *Acide azotique*, quelques légers flocons à froid; à chaud, liqueur jaune, transparente, qui se trouble par le refroidissement et forme un précipité peu abondant.

| | |
|---------------------------------------|-------------|
| <i>Exp. 64.</i> Pepsine Erba. | gr. 0,50 |
| Acide lactique liquide. | 0,40 |
| Fibrine humide. | 10,0 |
| Eau. | 20,0 |

Désagrégation complète; liquide très-trouble, précipité blanchâtre abondant. Le liquide filtre très-facilement.

Alcool, précipité abondant.

Tannin, précipité violacé abondant.

Chaleur de l'ébullition, rien.

Acide azotique, en petite quantité, précipité qui se redissout pour reparaitre abondant quand on ajoute plus d'acide. Le précipité ne disparaît pas complètement par la chaleur et reparait très-abondant par le refroidissement.

Pepsine préparée par M. Simon, de Berlin.

Cette substance est sous forme d'écailles jaunes, transparentes et ressemble à de l'albumine d'œuf desséchée à l'étuve;

elle a une odeur forte assez désagréable et une saveur à la fois acide et salée. Nous l'avons soumise aux deux essais suivants :

| <i>Exp.</i> | 65 | 66 |
|---------------------------------|------|------|
| | gr. | gr. |
| Pepsine Simon. | 0,50 | 0,50 |
| Acide lactique liquide. | 0,40 | 0,40 |
| Fibrine humide. | 10,0 | 5,0 |
| Eau. | 20,0 | 20,0 |

Exp. 65. Après douze heures de digestion, aucun effet apparent. Fibrine légèrement gonflée; liqueur transparente, filtrant instantanément. Elle ne se trouble pas par l'ébullition; l'acide azotique y forme un *précipité* blanc qui ne disparaît pas complètement par l'ébullition, et qui se reforme et augmente par le refroidissement.

L'alcool y forme un *précipité* blanc, et le tannin un précipité blanc violacé.

Exp. 66. La pepsine est plus gonflée et comme un peu gélatineuse.

La liqueur filtrée ne se trouble pas par l'ébullition. L'acide azotique y forme un *précipité* blanc qui ne disparaît pas complètement par la chaleur. La liqueur refroidie forme un précipité peu abondant.

Le liquide se trouble quand on y ajoute beaucoup d'alcool; il précipite en blanc violacé par le tannin.

Cette pepsine ne possède qu'à un très-faible degré la propriété de dissoudre la fibrine.

Nous avons examiné à différentes époques d'autres pepsines préparées soit en France, soit à l'étranger. Plusieurs étaient inertes; nous rapporterons seulement deux essais de ces pepsines sans en spécifier la provenance autrement que par des lettres insignifiantes.

On en a complété l'acidité jusqu'au titre de 0^{sr},19 c. soude, afin d'être dans les meilleures conditions.

| | |
|------------------------------------|---------|
| <i>Exp. 67.</i> Pepsine X. | 1 gram. |
| Fibrine. | 6 |
| Eau. | 25 |

Désagrégation de la moitié de la fibrine seulement; gonflement à la manière des acides seuls; on filtre la liqueur, on

l'examine: acide azotique, *précipité abondant* dès les premières gouttes.

Exp. 68. Pepsine Z. 1 gram.
Fibrine. 6
Eau. 25

Après douze heures, la fibrine paraît presque intacte; elle est seulement gonflée. Le peu qui se trouve dissous étant filtré: *précipité en masse caillébotée* par l'acide azotique (1).

Conclusion: Il existe dans le commerce des pepsines qui, soumises aux essais précédents, se montrent bonnes, passables ou absolument inertes; ces dernières sont en plus grand nombre.

§ XV. Conservation de la pepsine officinale et amylacée.

Ayant conservé pendant plus de deux ans la pepsine officinale préparée à l'École de pharmacie et deux pepsines amylacées de Boudault, nous avons voulu connaître si elles avaient perdu tout ou partie de leur activité dissolvante et transformatrice.

En conséquence nous avons fait au mois d'avril dernier les deux expériences suivantes sur la pepsine officinale.

| <i>Exp.</i> | 69 | 70 |
|--|------|------|
| | gr. | gr. |
| Pepsine de l'École (1863). | 0,25 | 0,25 |
| Acide lactique à 1,172 de densité. . . | 0,40 | 0,40 |
| Fibrine humide. | 10,0 | 5,00 |
| Eau. | 30,0 | 20,0 |

Exp. 69. Après douze heures, désagrégation incomplète, liquide mucilagineux filtrant difficilement et un peu louche; le trouble augmente un peu par l'ébullition; par l'acide azotique, *précipité* qui se redissout d'abord, puis devenant permanent. Le précipité se redissout en grande partie par l'ébullition, il reparait et devient abondant après le refroidissement.

(1) Ces dernières expériences montrent encore que l'acidité uniforme que nous avons admise ($=0^{\text{r}},19$ carb. soude) pour les essais de la pepsine, ne peut point communiquer à la pepsine des propriétés transformatrices qu'elle n'aurait pas.

Exp. 70. Désagrégation complète; résidu grisâtre peu abondant, la liqueur filtrée ne se trouble pas par l'ébullition.

Acide azotique, rien à froid; à chaud coloration jaune; précipité jaune après le refroidissement.

Il résulte de ces expériences que la pepsine officinale de l'École dissolvait et transformait encore complètement 20 fois son poids de fibrine au mois d'avril.

Les chaleurs de l'été étant venues nous avons fait deux mois encore après (19 juin) les expériences suivantes, en complétant l'acidité au titre de 0°,20 C. boude.

| | |
|---|-------|
| Exp. 71. Pepsine officinale. | 0,75 |
| Eau. | 25,00 |
| Fibrine. | 8,00 |

Après douze heures, désagrégation complète, résidu gris. La liqueur filtrée ne se trouble pas par l'ébullition; quelques gouttes d'acide azotique y forment un précipité qui se redissout d'abord et qui devient permanent par une nouvelle addition d'acide. Ce précipité ne disparaît pas complètement par la chaleur et reparaît par le refroidissement.

Ce résultat montrant que l'énergie de cette pepsine bien conservée de février 1863 à avril 1865, avait ensuite baissé beaucoup pendant les mois de mai et de juin de cette dernière année, nous avons voulu savoir si elle pourrait encore dissoudre et transformer complètement 5 grammes de fibrine.

| | |
|---|------|
| Exp. 72. Pepsine de l'école. | 0,75 |
| Eau. | 0,25 |
| Fibrine. | 5,00 |

Dissolution complète ordinaire. — Rien par l'acide azotique.

La pepsine amylacée avait-elle offert une résistance plus grande?

Nous avons d'abord pris une pepsine qui, sous le poids d'un gramme, dissolvait et transformait complètement, il y a deux ans, 6 grammes de fibrine; nous n'avons ajouté aucun acide dans ce premier essai.

| | |
|--|---------|
| Exp. 73. Pepsine Boudault ancienne (4, 5, 6). | 1 gram. |
| Fibrine humide. | 10 |
| Eau. | 40 |

Après douze heures, désagrégation très-incomplète; on ajoute 1 gramme de pepsine. Après douze heures nouvelles de digestion, désagrégation non complète, résidu considérable; le liquide filtré ne se trouble pas par l'ébullition; *l'action de l'acide azotique est nulle à froid*; à chaud, coloration jaune, liqueur transparente, se troublant et formant un précipité après son refroidissement.

Cette expérience paraissait montrer que la pepsine amylacée avait perdu par le temps une partie de son pouvoir dissolvant sur la fibrine, mais qu'elle avait conservé sa propriété transformatrice. Cette diminution du pouvoir de désagrégation peut s'expliquer par la diminution d'acidité arrivée dans cette pepsine.

Nous avons donc pris un autre échantillon de pepsine amylacée également conservé depuis deux ans, et nous avons complété (jusqu'à équivalence de 0^{re}, 19 c. s.) l'acide qui lui manquait.

| | |
|---|----------------|
| Exp. 74. Pepsine amylacée de Boudault (R). | 1 gram. |
| Fibrine. | 6 |
| Eau. | 25 |

Douze heures après : désagrégation complète et dissolution comme d'ordinaire; *acide azotique*, aucun trouble.

Il résulterait des expériences 73 et 74, et notamment de la seconde, que l'amidon, au lieu de nuire à la conservation de la pepsine, tendrait à maintenir ses propriétés transformatrices caractéristiques.

Conclusions.

En résumé, la commission se croit autorisée à tirer du travail qui précède les conclusions suivantes :

1^o Lorsqu'on soumet la caillette du mouton au traitement indiqué dans le rapport pour la préparation de la pepsine, on obtient une substance d'une consistance de pâte ferme, de couleur ambrée, d'une odeur peu agréable, mais non repoussante ni putride, d'une saveur acidule. Cette substance se dissout lentement à froid dans l'eau distillée, sans laisser plus d'un ou deux centièmes de résidu, et mise en contact avec la fibrine

humide, dans certaines conditions, elle exerce sur cette matière une action différente de celle des acides dilués et comparable, dans la limite des expériences faites, à celle du suc gastrique. C'est à cette matière extractiforme, complexe, que l'on donne le nom de *pepsine officinale*.

2° La plupart des acides dilués et notamment les acides chlorhydrique, lactique, tartrique, gonflent la fibrine et, suivant leur degré de dilution, peuvent la dissoudre en partie ou même en presque totalité; la dissolution ainsi obtenue donne constamment, avec l'acide azotique, un précipité blanc caillé.

3° Le suc gastrique du chien, recueilli dans de bonnes conditions, et mis en contact avec la fibrine humide, dans la proportion de 25 parties de suc gastrique pour 6 parties de fibrine, la gonfle légèrement d'abord, puis la transforme en deux substances différentes : l'une insoluble, forme au fond de la liqueur un dépôt sans cohésion qui ne représente pas plus du cinquième en poids de la fibrine employée; l'autre reste en dissolution, et sa dissolution filtrée ne précipite pas par l'acide azotique à froid. Cette dernière substance représente au moins les $\frac{4}{5}$ de la fibrine.

4° La pepsine officinale, dissoute dans l'eau et mise en contact avec la fibrine dans des conditions déterminées, exerce sur cette substance une action analogue à celle du suc gastrique de chien, et la transforme, pour la plus grande partie, en une substance soluble que l'acide azotique ne précipite pas à froid de sa dissolution. L'action de l'acide azotique permet donc d'établir une distinction entre la dissolution de la fibrine par les acides dilués et la dissolution de cette même fibrine soit par le suc gastrique, soit par la pepsine.

5° La pepsine officinale est d'une composition variable et offre, suivant son origine et les circonstances de sa préparation, des différences plus ou moins considérables dans son degré d'activité; c'est-à-dire dans la proportion de fibrine qu'elle peut transformer complètement. De là résulte la nécessité de la titrer pour en établir la valeur.

Le titrage a pour objet de déterminer, non pas la proportion du principe pepsique, supposé pur, qui existe dans la pepsine

officinale, mais la proportion plus ou moins considérable de ce produit qu'il faut employer pour transformer complètement une quantité constante de fibrine prise pour unité, c'est-à-dire 6 grammes.

Il importe de ne pas perdre de vue, dans l'opération du titrage, que la pepsine ne peut exercer sur la fibrine toute sa puissance de transformation, qu'autant qu'elle est mise en contact avec cette substance dans les conditions de dilution, d'acidité, de température et de temps qui ont été précisées dans le rapport

La pepsine officinale est la base d'une préparation pharmaceutique consacrée par l'usage, dans laquelle elle se trouve amenée à l'état pulvérulent au moyen de l'amidon et qui, à la dose d'un gramme, doit pouvoir transformer 6 grammes de fibrine.

Lorsqu'on a déterminé par le titrage le poids d'une pepsine officinale qui peut opérer la transformation de 6 grammes de fibrine, si on mélange cette quantité de pepsine avec la proportion d'acide tartrique nécessaire pour que son acidité devienne équivalente à 0^{gr},19 de carbonate de soude sec, et avec autant d'amidon qu'il en faut pour compléter 1 gramme de poudre, on obtient ce que l'on pourrait appeler la dose médicinale normale de pepsine amylacée.

Cette dose médicinale normale présente la pepsine dans les conditions nécessaires à l'intégrité de son action spéciale sur la fibrine, et si on la délaye dans 25 grammes d'eau elle doit transformer complètement 6 grammes de fibrine.

Cette dose médicinale normale est un type que la commission a cru devoir accepter, sans vouloir prétendre que la pepsine ne doive être administrée aux malades que dans les conditions d'acidité et sous la forme qu'elle présente.

La pepsine officinale, amenée en consistance de pâte ferme et renfermée en vase clos, a conservé à peu près intégralement son activité pendant deux ans; il en a été de même de son mélange avec l'amidon; cette substance ne paraît pas défavorable à la conservation de la pepsine.

La fibrine fraîche offre jusqu'à présent le moyen le plus sûr pour le titrage de la pepsine.

On trouve dans le commerce des pepsines très-faiblement ac-

humide, dans certaines conditions, elle exerce sur cette matière une action différente de celle des acides dilués et comparable, dans la limite des expériences faites, à celle du suc gastrique. C'est à cette matière extractiforme, complexe, que l'on donne le nom de *pepsine officinale*.

2° La plupart des acides dilués et notamment les acides chlorhydrique, lactique, tartrique, gonflent la fibrine et, suivant leur degré de dilution, peuvent la dissoudre en partie ou même en presque totalité; la dissolution ainsi obtenue donne constamment, avec l'acide azotique, un précipité blanc cailléboté.

3° Le suc gastrique du chien, recueilli dans de bonnes conditions, et mis en contact avec la fibrine humide, dans la proportion de 25 parties de suc gastrique pour 6 parties de fibrine, la gonfle légèrement d'abord, puis la transforme en deux substances différentes : l'une insoluble, forme au fond de la liqueur un dépôt sans cohésion qui ne représente pas plus du cinquième en poids de la fibrine employée; l'autre reste en dissolution, et sa dissolution filtrée ne précipite pas par l'acide azotique à froid. Cette dernière substance représente au moins les $\frac{4}{5}$ de la fibrine.

4° La pepsine officinale, dissoute dans l'eau et mise en contact avec la fibrine dans des conditions déterminées, exerce sur cette substance une action analogue à celle du suc gastrique de chien, et la transforme, pour la plus grande partie, en une substance soluble que l'acide azotique ne précipite pas à froid de sa dissolution. L'action de l'acide azotique permet donc d'établir une distinction entre la dissolution de la fibrine par les acides dilués et la dissolution de cette même fibrine soit par le suc gastrique, soit par la pepsine.

5° La pepsine officinale est d'une composition variable et offre, suivant son origine et les circonstances de sa préparation, des différences plus ou moins considérables dans son degré d'activité; c'est-à-dire dans la proportion de fibrine qu'elle peut transformer complètement. De là résulte la nécessité de la titrer pour en établir la valeur.

Le titrage a pour objet de déterminer, non pas la proportion du principe pepsique, supposé pur, qui existe dans la pepsine

officinale, mais la proportion plus ou moins considérable de ce produit qu'il faut employer pour transformer complètement une quantité constante de fibrine prise pour unité, c'est-à-dire 6 grammes.

Il importe de ne pas perdre de vue, dans l'opération du titrage, que la pepsine ne peut exercer sur la fibrine toute sa puissance de transformation, qu'autant qu'elle est mise en contact avec cette substance dans les conditions de dilution, d'acidité, de température et de temps qui ont été précisées dans le rapport

La pepsine officinale est la base d'une préparation pharmaceutique consacrée par l'usage, dans laquelle elle se trouve amenée à l'état pulvérulent au moyen de l'amidon et qui, à la dose d'un gramme, doit pouvoir transformer 6 grammes de fibrine.

Lorsqu'on a déterminé par le titrage le poids d'une pepsine officinale qui peut opérer la transformation de 6 grammes de fibrine, si on mélange cette quantité de pepsine avec la proportion d'acide tartrique nécessaire pour que son acidité devienne équivalente à 0^u,19 de carbonate de soude sec, et avec autant d'amidon qu'il en faut pour compléter 1 gramme de poudre, on obtient ce que l'on pourrait appeler la dose médicinale normale de pepsine amylacée.

Cette dose médicinale normale présente la pepsine dans les conditions nécessaires à l'intégrité de son action spéciale sur la fibrine, et si on la délaye dans 25 grammes d'eau elle doit transformer complètement 6 grammes de fibrine.

Cette dose médicinale normale est un type que la commission a cru devoir accepter, sans vouloir prétendre que la pepsine ne doive être administrée aux malades que dans les conditions d'acidité et sous la forme qu'elle présente.

La pepsine officinale, amenée en consistance de pâte ferme et renfermée en vase clos, a conservé à peu près intégralement son activité pendant deux ans; il en a été de même de son mélange avec l'amidon; cette substance ne paraît pas défavorable à la conservation de la pepsine.

La fibrine fraîche offre jusqu'à présent le moyen le plus sûr pour le titrage de la pepsine.

On trouve dans le commerce des pepsines très-faiblement ac-

tives et même complètement inertes. En conséquence, les pharmaciens auront soin d'essayer les pepsines qu'ils voudront livrer au public, et devront s'assurer qu'elles possèdent les propriétés caractéristiques signalées dans le rapport.

Sur l'antimoine détonant;

Par M. J. NICKLÈS.

Sous le nom d'antimoine détonant, M. Gore, de Birmingham a fait connaître un métal qui produit de petites explosions sous l'influence du choc, explosions toujours accompagnées d'une légère fumée blanche et d'une émission de chaleur parfois assez intense pour enflammer du papier.

Ce métal explosif s'obtient au moyen de la pile; un morceau d'antimoine est fixé au pôle positif d'une petite batterie de *Smée* et plonge dans une dissolution de chlorure d'antimoine, le pôle négatif est terminé par une lame de cuivre bien décapé. Dès qu'on ferme le circuit, le dépôt métallique s'opère à la surface de la lame de cuivre et peut même acquérir le brillant de l'argent.

Pareil résultat est obtenu avec le bromure et l'iodure d'antimoine; seulement, le produit est moins explosif et émet aussi moins de chaleur, lorsqu'il détone.

Ces faits qu'on avait voulu expliquer par la *catalyse*, ou encore en admettant que le métal a acquis, dans cette circonstance, un état particulier, ces faits peuvent, je pense, se comprendre plus aisément en admettant dans l'antimoine explosif, la présence d'un corps semblable au chlorure d'azote, par conséquent d'un composé, qui peut être considéré comme un hydrure d'antimoine dans lequel une partie de l'hydrogène est remplacée par du chlore.

De nouveaux résultats obtenus par M. Boettger et par M. Gore lui-même viennent à l'appui de cette explication déjà donnée, ici même, en 1858 et sur laquelle j'ai eu occasion de revenir plus tard (*Journ. de Pharm.*, t. XXVII, p. 283, t. XXXIV,

p. 235, t. XXXIX, p. 155, t. XLV, p. 459) (1). Le premier reconnaît d'abord que le dépôt galvanique d'antimoine ne se forme qu'à la condition d'opérer sur un composé chloruré de ce métal et que de plus, il contient toujours les éléments de ce composé; car, après avoir fait détoner dans de l'eau chaude le métal explosif qui nous occupe, on remarque que cette dernière est devenue acide et qu'elle renferme invariablement une notable proportion de chlorure d'antimoine.

M. Gore obtient des résultats analogues avec le bromure et l'iodure d'antimoine, et suppose, en conséquence, que l'antimoine détonant représente une combinaison formée d'antimoine métallique et d'un sel de ce métal.

Il n'a rien obtenu en opérant sur du fluorure d'antimoine.

Si l'explication de M. Gore n'explique rien et n'est basée sur aucun fait positif ni même sur aucune analogie, les résultats nouveaux auxquels il vient d'arriver, permettent d'en donner une qui nous paraît complètement satisfaisante; c'est celle-là même dont nous venons de parler et qui admet la présence dans le métal, d'un composé à base d'antimoine, très-mobile à la manière du chlorure, du bromure ou de l'iodure d'azote et qui emprunte ses éléments à la fois au composé halogène mis en jeu et à l'eau qui sert de dissolvant.

Déjà en 1858 (ce journal, t. XXVII, p. 283), j'ai fait voir que la production de l'antimoine détonant sous l'influence de l'eau et d'un courant électrique n'ôte rien à la validité de cette explication, attendu que le chlorure d'azote se produit aussi sous l'influence de la pile. Il suffit de faire passer un courant électrique dans une dissolution concentrée de sel ammoniac pour percevoir d'une part, l'odeur *sui generis* de ce composé si dangereux et pour remarquer bientôt, à la surface de la dissolution, des gouttelettes huileuses qu'il importe de ne pas laisser se réunir en une goutte unique, car on sait

(1) Il faut donc s'attendre à voir produire un jour du phosphore explosif, de l'arsenic explosif sinon même du bismuth explosif, en raison des analogies qui rattachent tous ces corps simples à l'azote et à l'antimoine (V. dans ce journal, année 1861, t. XXXIX et XL, le travail intitulé « *Sur les relations d'isomorphisme qui existent entre les métaux du groupe de l'azote.* »)

qu'elle peut, au moindre ébranlement, donner lieu à une explosion capable de compromettre la vie de l'opérateur (1).

Le bromure et l'iodure d'azote, très-explosifs aussi, sont bien moins dangereux; ce fait vient également à l'appui de ma manière de voir, le métal détonant préparé avec le bromure ou l'iodure d'antimoine étant, lui aussi, bien moins altérable et bien moins explosif que ne l'est celui qu'on obtient avec le concours du chlorure.

Les propriétés de l'antimoine détonant, peuvent donc être comprises et expliquées sans qu'il soit nécessaire d'inventer des théories nouvelles ou d'admettre l'existence de composés nouveaux qui, tels que ceux imaginés par M. Gore, non-seulement seraient sans précédent dans la science, mais n'auraient réellement pour eux qu'une supposition dénuée de toute espèce de preuve.

Note sur l'emploi du sulfate d'indigo dans la décoloration du sucre.

Par M. SCHAEFFÉLE fils.

Lue à la Société de pharmacie, dans sa séance du 5 juillet 1865.

La note que j'ai l'honneur de lire à la Société a pour objet de faire connaître une sophistication qu'emploient les raffineurs pour donner de l'éclat à des pains de sucre d'une blancheur douteuse.

Il y a quelques jours, je préparais 75 kilog. de sirop simple; le sucre n'offrait rien d'anormal; sa sonorité était celle des sucres de premier choix; sous le marteau, les morceaux se détachaient à angles aigus.

Au moment d'écumer, je fus singulièrement surpris de voir l'écume bleuir sitôt qu'elle subissait l'action de l'air. Les quelques morceaux de sucre qui, pendant l'ébullition, venaient présenter leurs angles au contact de l'air, passaient au bleu instantanément.

(1) On peut augmenter la stabilité de ce composé en l'additionnant d'un peu d'essence de térébenthine.

Le liquide qui découla des écumes était d'un bleu foncé; on y voyait en suspension quelques grains dont la couleur était si foncée, qu'elle paraissait presque noire.

Passé à la chausse, le sirop la teinta en bleu, il fut assez long à devenir limpide, et le lendemain, encore chaud, il était légèrement laiteux.

Surpris de cette coloration, que je voyais pour la première fois, je crus à quelque accident provenant d'une négligence, mais tous les ustensiles étaient parfaitement propres. L'absence de réaction par l'ammoniaque me tranquillisa, quant à la présence d'un sel du cuivre.

Je pensai au bleu de Prusse, que les confiseurs emploient souvent pour blanchir leurs pâtes; une certaine quantité du sirop bleu calciné sur une lame de platine, traité ensuite par l'acide azotique et le sulfocyanure de potassium, ne donna aucune des réactions du fer; je n'avais également perçu aucune odeur d'amande amère.

J'étais presque certain d'avoir affaire à du sulfate d'indigo, que les blanchisseuses emploient journellement.

Un précipité abondant par le chlorure de baryum m'engagea à soumettre le sirop qui avait découlé des écumes à l'action de l'hypochlorite de chaux, ainsi que du chlore liquide; la décoloration se fit immédiatement.

Je traitai ensuite ce sirop par l'éther et par le chloroforme.

Le chloroforme, agité dans un tube, précipita le sucre, et, au point de contact des deux liquides, isola la matière colorante.

L'éther n'eut aucune action bien tranchée.

Il me restait 30 kilogrammes environ du même sucre; j'en préparai du sirop. Toutefois, j'augmentai la proportion d'albumine et laissai quelques minutes de plus sur le feu.

Ce second sirop abandonna toute la matière colorante aux écumes, mais tandis que le premier avait la propriété d'être lipeux, sucrant et épais; le second, cuit à 30° bouillant, était plus clair; mais, par contre, il était presque sans goût sucré.

J'ai fait part de ce fait à plusieurs confrères qui m'assurèrent que, dans leur longue pratique, ils n'avaient jamais constaté un phénomène analogue; j'ai pensé qu'il pourrait être de quelque intérêt de porter cette observation à la connaissance de la So-

tiété, afin que, un cas semblable se présentant dans le laboratoire d'un pharmacien, il ne fût pas surpris et n'eût pas à craindre la présence de quelques substances toxiques.

Tout ce qui précède sert donc à prouver que la présence de l'indigo introduit dans le sucre n'a pas une action aussi innocente que le supposent les raffineurs.

Le précipité abondant du chlorure de baryum, d'une part; une décomposition rapide de la liqueur de Fehling par le sirop n° 2, d'autre part, suffisent pour prouver sa puissance de transformation, même à faible dose, et partant, doivent le faire considérer comme une altération et une sophistication réelle du sucre.

De l'administration de l'argent à l'intérieur, considérée au point de vue pharmaceutique. — Nouvelles formules ;

Par M. F. DÉNIAU.

Ayant, sur la demande de M. le professeur Charcot, examiné les différents modes d'administration de l'argent à l'intérieur employés jusqu'à ce jour, j'ai cru utile de réunir dans ces quelques pages les différentes observations bibliographiques et expérimentales que j'avais faites sur ce sujet.

Avant d'entrer en matière, je ferai remarquer que jusqu'à présent le point de départ des préparations destinées à administrer ce médicament a été le nitrate d'argent; une fois seulement j'ai trouvé une note donnant deux formules pour l'administration de l'oxyde d'argent.

D'après M. Lodibert pharmacien en chef du Val-de-Grâce les premières préparations lunaires (1) dont les formules soient discutables de nos jours sont dues à Angelus Sala, il cite ensuite Robert Boyle, Ludwig (Ludovicus) et Michel Ettmuler. De ces formules je ne citerai que les *pilules lunaires hydragogues de Boyle* ou *vitriol purgatif de lune* rapportées par Geoffroy (2) avec

(1) *Journal de Pharmacie*, ancienne série; t. I, juillet 1822.

(2) Geoffroy; *Traité de Matière médicale*, traduit en français, 1743, t. I, page 584.

un mode de préparation qui serait loin de nous satisfaire, mais qui, modifié légèrement, permet de doser facilement le sel d'argent.

Ces pilules ayant été le sujet de quelques expérimentations spéciales, je rapporterai le mode opératoire et les résultats de leur analyse comparée à celle d'autres pilules argentifères préparées dans des conditions différentes.

Les pilules de Boyle furent préparées avec :

| | |
|-----------------------------|------|
| | gr. |
| Azotate d'argent. | 2,50 |
| Azotate de potasse. | 2,50 |
| Mie de pain. | 5,00 |

Pour 100 pilules; chacune contenait 25 milligrammes d'azotate d'argent. On fit dissoudre séparément les deux sels et l'on évapora à siccité leurs solutions réunies sans aller jusqu'à la fusion ignée. Le mélange salin ainsi obtenu fut pulvérisé avec soin mêlé intimement à la mie de pain et divisé en pilules. Quoique les sels eussent été bien desséchés, la masse prit une consistance sensiblement plus molle que celle de la mie de pain employée pour l'opération.

Quatorze jours après leur préparation, eut lieu l'analyse de vingt de ces pilules, représentant 0^{gr}, 50 d'azotate d'argent primitivement employé, elles étaient devenues très-dures, leur aspect extérieur était noirâtre, brisées elles présentaient à leur intérieur une couleur uniforme gris pâle.

D'autres pilules furent préparées de manière que, chacune d'elles contînt 0^{gr},01 d'azotate d'argent. Ainsi le rapport du sel d'argent à la matière organique, était, dans les premières, celui de 1 à 2, et dans les secondes celui de 1 à 5.

L'analyse des secondes pilules eut lieu également au bout de quatorze jours de préparation; pilules très-dures, aspect intérieur et extérieur sensiblement analogue à celui des pilules de Boyle, 50 pilules comprenant 0^{gr}, 50 d'azotate d'argent primitivement employé, furent soumises à l'analyse, dont voici les résultats comparatifs, pour les sels d'argent .

Pilules de Boyle.

| | | | | |
|--------------------------|-----------|-------------------|-----------|-----------------------|
| Azotate d'argent. . . . | gr. 0,198 | | gr. 0,198 | |
| Chlorure d'argent. . . . | 0,087 | } correspondant à | 0,044 | } d'azotate d'argent. |
| Argent réduit. | 0,145 | | 0,229 | |
| Perte. | | | 0,029 | |
| Total. | | | 0,500 | |

Pilules à 0^{re},01.

| | | | | |
|--------------------------|-----------------|-------------------|-----------|-----------------------|
| Azotate d'argent. . . . | traces. | | | |
| Chlorure d'argent. . . . | gr. 0,098 | } correspondant à | gr. 0,116 | } d'azotate d'argent. |
| Argent réduit. | 0,227 | | 0,857 | |
| Perte. | | | 0,027 | |
| | | | 0,500 | |

Il résulterait de là que, prenant des chiffres approximatifs dans les pilules de Boyle, les $\frac{2}{3}$ du sel d'argent restent à l'état d'azotate, $\frac{1}{3}$ passe à l'état de chlorure, et les $\frac{2}{3}$ à l'état d'argent réduit; tandis que dans les secondes, les $\frac{2}{3}$ passent à l'état de chlorure et les $\frac{1}{3}$ à l'état d'argent réduit.

Je dirai de suite que ces pilules sont très-défectueuses, à cause de l'extrême dureté qu'elles acquièrent rapidement.

Ces résultats sont semblables à ceux trouvés par M. Cloëz et indiqués par MM. Charcot et Vulpian (1); M. Cloëz a analysé des pilules de nitrate d'argent à 0^{re},01 faites, tantôt avec la mie de pain, tantôt avec des poudres de réglisse et de guimauve et du sirop de sucre. « Il est clair, disent les auteurs du mémoire, « que dans ces préparations pharmaceutiques, une très-grande « partie du nitrate d'argent se trouve modifiée. Quelques re- « cherches faites par M. S. Cloëz, sur des pilules récemment pré- « parées, ont montré que les quatre cinquièmes au moins du sel « d'argent sont décomposés et passent à l'état insoluble, princi- « palement sous forme d'oxyde d'argent et d'argent métallique « et peut être de sels insolubles à acide organique. Quant à la « partie qui reste soluble, il n'est même pas absolument certain « qu'elle demeure à l'état de nitrate. Ainsi, d'après cela, il est

(1) *Bulletin général de Thérapeutique* 1862. Sur l'emploi du Nitrate d'argent dans le traitement de l'ataxie locomotrice progressive, par MM. Charcot et Vulpian.

« avéré que le nitrate d'argent subit dans les pilules mêmes une
« décomposition presque complète; mais au point de vue qui
« nous occupe, nous n'attachons à ce résultat qu'une impor-
« tance secondaire; il est certain, en effet, que l'argent a été
« absorbé chez nos malades, car on a pu s'en assurer par l'ana-
« lyse de l'urine. »

Il y a une quarantaine d'années, le mode d'administration du nitrate d'argent à l'intérieur attira l'attention des pharmaciens et des chimistes, elle fut excitée par un mémoire publié à Naples en 1822 par le professeur Sementini et analysé par Planche dans le *Journal de Pharmacie* (1). Le professeur de Naples indiquait la réduction du nitrate d'argent sous l'influence des substances extractives végétales, regardant comme toxique le nitrate d'argent non réduit, tandis qu'on peut arriver, dit-il, à donner ce sel réduit par un extrait à la dose de six à huit grains; ce qu'on pourrait expliquer facilement par la difficulté avec laquelle il serait absorbé dans ce cas; nous reviendrons plus tard sur ce point.

M. Caventou (2) publia le premier, à ce sujet, une note où il indique le résultat de ses expériences sur la réduction du nitrate d'argent par les extraits végétaux, il a trouvé qu'il fallait un gros et demi d'extrait de chiendent, pour décomposer exactement cinq grains un tiers de nitrate d'argent, ce qui revient à dire, en employant le système actuel, que 0^{sr},0492 ou 5 centigr. de ce sel sont réduits par 1 gr. d'extrait de chiendent. L'action était achevée après 56 à 60 heures de contact des corps en solution. M. Caventou n'indique pas s'il a agi à l'abri des rayons lumineux pouvant influencer les sels d'argent; son extrait était préparé avec la racine de chiendent fin et l'eau de Seine.

Au mois de juillet de la même année, MM. A. Chevalier et A. Payen publièrent une seconde note (3). Ces auteurs rappellent les travaux déjà cités, et ils ajoutent que 16 grammes d'extrait de chiendent ont pu donner naissance dans un cas à 0^{sr},90 de chlorure d'argent et dans un autre à 0^{sr},80 du même corps,

(1) *Journal de pharmacie, Ancienne série*, t. VIII, février, 1822.

(2) *ibid.*, *id.*, t. VIII, avril, 1822.

(3) *ibid.*, *id.*, t. VIII, juillet, 1822.

quantités qui indiqueraient que 1 gramme d'extrait de chiendent peut réduire 0^m,0592 à 0^m,0693 de nitrate d'argent à l'état de chlorure. Ces chimistes terminent en disant que lorsqu'on administre le nitrate d'argent, associé à un extrait végétal; on fait prendre au malade un mélange de chlorure et d'oxyde d'argent.

En 1825, M. Casaséca de Salamanque (1) publia un travail sur les altérations subies par le nitrate d'argent mis en contact avec des infusions végétales et différents liquides. Il dit que le produit de la réaction n'est pas de l'oxyde d'argent, mais de l'argent métallique à un grand état de division. Le thé, le café, l'infusion de noix de Galle le précipitent rapidement à cet état. Avec l'extrait de chiendent, action plus lente et formation de chlorure. Les phénomènes étaient les mêmes avec ou sans le concours de la lumière.

Plus tard, le Dr Lombard, de Genève, dans un mémoire sur l'emploi du nitrate d'argent à l'intérieur (2), blâme avec juste raison l'usage des extraits végétaux comme excipient; il fit des pilules contenant un grain de nitrate d'argent pour 2 grains d'excipient; il expérimenta avec les extraits de valériane et de réglisse, la poudre d'iris lavée, celles de réglisse et d'amidon avec l'assa foetida. Au bout de quatre jours, dissolution des pilules et filtration, essai par l'acide chlorhydrique. Les solutions de masses pilulaires faites avec l'amidon, la poudre de réglisse et celle d'iris lavé lui donnèrent un précipité abondant, indiquant qu'une quantité notable du sel n'avait pas été réduite; avec les extraits, précipités peu abondants, mais sensibles; avec l'assa foetida, aucun précipité; il nie la formation du chlorure d'argent par les extraits végétaux annoncée par MM. Chevallier et Payen, car ayant épuisé la partie insoluble des pilules par l'ammoniaque, il ne put déterminer la présence du chlore.

J'ai répété quelques-unes des expériences du Dr Lombard, en agissant dans les mêmes conditions que lui, et j'ai obtenu des résultats identiques.

Nous devons à M. Mialhe une formule pour la préparation

(1) *Journal de pharmacie, Ancienne série*, t. XII, 1825, p. 289 et suiv.

(2) *Gazette Médicale*, 1832. 11 août, p. 487 et suiv.

des pilules d'azotate d'argent. Ce sel y est mêlé à quatre fois son poids de chlorure de sodium, la masse pilulaire est faite au moyen de l'amidon et d'un mucilage de gomme arabique. Cette formule est rationnelle, puisque le chlorure d'argent est légèrement soluble dans les chlorures alcalins, et il est très-probable qu'il est absorbé à cet état; en outre, les matières organiques employées ne réduisent pas les sels d'argent; cependant ces pilules sont fort dures, quoiqu'elles se dissolvent plus facilement que celles faites avec la gomme adragante. Cette division a-t-elle le temps de se faire pendant le séjour des pilules dans l'estomac?

L'année dernière, M. A. Vée (1) proposa des formules de pilules où le nitrate d'argent serait inaltérable; il emploie comme excipient la silice précipitée et séchée ou le nitrate de potasse, il unit ces corps au moyen d'un mucilage de gomme adragante; ces pilules, séchées à l'abri de la lumière, doivent conserver le nitrate d'argent intact, car le mucilage employé n'a pas d'action réductrice. Mais il est incontestable que les pilules ainsi préparées ne sont nullement poreuses et acquièrent une dureté très-grande qui les rend difficilement attaquables par les liquides de l'organisme, et trop souvent elles sont éliminées telles qu'elles ont été ingérées.

M. Vée avoue, du reste, l'insolubilité de ses pilules dans l'eau; en ajoutant qu'il a trouvé le nitrate d'argent dans le bain où elles ont séjourné, mais il ne nous dit pas au bout de combien de temps la diffusion moléculaire (et non la porosité) lui a permis de constater la présence de ce sel dans le liquide ambiant. Là est toute la question au point de vue thérapeutique.

Nous avons encore les pilules d'azotate d'argent contre les céphalées nerveuses de M. Jacquet (2); elles sont composées de 1 partie d'azotate d'argent et 2 parties de sel ammoniac unis par l'extrait de gentiane; la quantité de sel ammoniac étant insuffisante pour redissoudre le chlorure d'argent formé, serait déjà un reproche à faire à ces pilules, s'il n'y avait encore la réduction par l'extrait végétal pour les faire rejeter.

(1) Voy. *Journal de pharmacie*, mai 1864, t. XLV, et le *Bulletin de thérapeutique* 1864.

(2) Revell, *Annuaire pharmaceutique pour 1865*, p. 245.

M. Thweat (1) a donné deux formules pour l'administration de l'oxyde d'argent : dans l'une il est associé à l'opium brut et dans l'autre à l'acétate de morphine. Je crois qu'il serait bon d'éviter le contact de l'oxyde d'argent avec les matières organiques, vu l'instabilité de cette base.

Un mode préférable de préparation des pilules de nitrate d'argent est, paraît-il, usité en Allemagne. On emploierait comme excipient le *bol blanc*, sorte de marne desséchée qui, à l'aide d'un peu d'eau, a la malléabilité et la cohésion nécessaire pour faire des pilules.

Le kaolin et la terre de pipe, vu leur composition chimique et leur nature plastique, pourraient remplir le même but ; en argentant ces pilules, on les préserverait de l'action réductrice de la lumière et des corps organisés ; elles seraient commodes à conserver, poreuses, et par suite facilement et rapidement pénétrables par les liquides de l'estomac, et enfin le médicament aurait conservé son état primitif, et j'attache à ce dernier point une grande importance ; car bien que généralement les médecins qui formulent le nitrate d'argent pour l'usage interne aient pour but d'administrer seulement le métal, il n'est pas indifférent de donner le sel réduit, c'est-à-dire à un état où il ne peut entrer en combinaison que très-difficilement ou à l'aide de dissolvants énergiques, et où par conséquent l'absorption par les phénomènes de la digestion doit être très-lente et très-faible, ou bien tel qu'il est prescrit, c'est-à-dire à l'état d'azotate où, se dissolvant aisément, il peut se combiner facilement avec les éléments du suc gastrique et être absorbé rapidement. Du reste, la suite de ce travail, en faisant connaître la combinaison du nitrate d'argent avec l'albumine, donnera plus de poids à cette remarque.

Cette combinaison a été étudiée par M. Delioux, professeur de matière médicale à Rochefort (2), au point de vue de l'administration du nitrate d'argent à l'état de solution ; mais il n'indique l'emploi de sa formule que pour la préparation des lavements.

Dans ses expériences, qui confirmaient celles de Lassaigne, il

(1) *Bulletin de thérapeutique*, 1865, t. XL p. 167.

(2) *Bulletin de thérapeutique*, 1851, t. XL p. 502.

vit que, si le nitrate d'argent déterminait un précipité dans une solution d'albumine, ce précipité se redissolvait dans un excès de ce réactif, et qu'en outre l'addition des chlorures alcalins, loin de déterminer une précipitation du sel d'argent, favorisait au contraire la solution du précipité formé d'abord; en outre le corps ainsi formé était facilement absorbable : c'est alors qu'il pensa à l'employer pour l'administration de ce sel par la voie rectale.

Jusqu'alors l'administration du nitrate d'argent sous forme de lavement avait été très-défectueuse, à cause de la réduction rapide opérée par le métal des instruments employés à cet usage; le nouveau composé n'a que très-peu cet inconvénient : un métal étranger ne peut même pas en précipiter tout l'argent; il ne cause pas de coliques comme le nitrate d'argent seul, et selon l'auteur, on peut en administrer de 0^{sr},60 à 0^{sr},75 à cet état sans déterminer d'irritation.

S'il y a peu de nitrate d'argent dans la solution albumineuse, le chlorure de sodium n'est pas nécessaire; s'il atteint 20, 30, 50 centigrammes, la solution albumineuse est opaline et s'éclaircit par l'addition du chlorure alcalin. M. Delieux emploie parties égales de sel marin et d'azotate d'argent. Voici, du reste, textuellement sa formule pour un quart de lavement :

Blanc d'œuf. N° 1.

On le dissout dans :

Eau distillée. 260 gr.

On prend d'un autre côté :

Azotate d'argent. 10, 20, 30 centigr.

Chlorure de sodium. 10, 20, 30 —

On fait dissoudre séparément les deux sels dans très-peu d'eau distillée; on verse d'abord l'azotate dans l'eau albumineuse, il se forme un précipité blanc floconneux; on ajoute le chlorure de sodium et l'on agite vivement avec une baguette en verre. Le précipité disparaît, la liqueur devient transparente ou prend une teinte opaline persistante si l'on a employé une dose d'azotate d'argent plus forte que ci-dessus, mais aucun précipité ne se dépose. Il s'est formé, dit M. Delieux, une combinaison d'azo-

tate d'argent et d'albumine où le chlorure de sodium n'a pas part, mais dont il favorise la solution.

Cette préparation, ajoute l'auteur, doit être faite au moment du besoin à cause de la réduction rapide du nitrate d'argent par la lumière et les matières organiques; la solution se colorerait bientôt en noir et perdrait son activité thérapeutique. Cependant je ferai voir qu'on peut la conserver très-longtemps.

J'ai préparé la liqueur de M. Delieux; l'altérabilité du composé est très-variable suivant qu'on le met dans l'obscurité ou qu'on l'expose à l'action de la lumière diffuse ou à l'influence directe des rayons solaires. Dans ce dernier cas, la réduction est très-rapide et me paraît due uniquement à l'agent lumineux. Cette opinion est justifiée par l'emploi que l'on a fait de l'albumine dans la préparation des plaques photographiques, la dissimulation aux réactifs de l'argent contenu dans cette préparation et les résultats énoncés ci-dessous. En effet, à la lumière diffuse l'action est beaucoup plus lente et peut demander une heure pour être sensible à la vue; j'ai pu la conserver pendant un mois en la mettant à l'abri de la lumière, et ce n'est pas la limite extrême; la liqueur garde une teinte opaline que je compare à une solution de sulfate de quinine vue par réfraction. On peut élever légèrement la température sans altérer la liqueur; à 66° elle se trouble, à 75° on aperçoit quelques flocons blancs, mais même par une ébullition prolongée on n'obtient pas de séparation nette. Les chlorures de potassium et d'ammonium m'ont donné le même résultat que celui de sodium.

A la suite de ces expériences, j'ai songé à remplacer les chlorures alcalins par le bromure ou l'iodure de potassium, et à comparer les résultats; j'ai obtenu la solution avec le bromure de potassium: elle était un peu moins transparente, et il a fallu employer une proportion de bromure plus grande que celle du chlorure. L'addition d'iodure de potassium dans la liqueur albumineuse argentifère, loin de faciliter la solution, déterminait la formation d'un précipité jaune abondant qui bien certainement contenait de l'iodure d'argent. En présence de ce fait, faut-il admettre l'opinion de M. Delieux qui ne voit dans les chlorures alcalins qu'un dissolvant qui n'aurait aucune part au composé formé?

La liqueur bromurée, quoique un peu moins sensible, se comporte vis-à-vis de la lumière comme la liqueur chlorurée, et comme elle, lorsqu'on la préserve de son influence, peut se conserver très-longtemps. J'ai exposé le composé ioduré pendant plusieurs heures aux rayons solaires sans pouvoir apercevoir de changement de coloration.

Si l'on soumet les liqueurs bromurées et chlorurées à la dialyse, elles passent à travers la membrane en conservant les mêmes caractères; mais quoique la solution albumineuse ait paru saturée de sel d'argent, une partie de l'albumine reste au-dessus de la membrane, et se corrompt si l'expérience se prolonge. Ce fait ne peut nuire en rien à l'emploi thérapeutique de ces liqueurs; qui jouissent de l'avantage de pouvoir être additionnées de sirop de sucre sans être altérées; malgré cela, la liqueur chlorurée même additionnée d'eau distillée fortement aromatisée, telle que l'hydrolat de menthe poivrée, conserve une saveur métallique très-désagréable, qui est très-faible dans la liqueur bromurée.

Je ferai remarquer à ce propos que, dans ces liqueurs, l'addition de l'eau distillée de menthe n'a pas augmenté l'opacité de la liqueur; ce qui arrive, suivant M. Liéneau (1), quand on ajoute une eau distillée aromatique à une solution d'albumine.

Devant ces faits, j'ai cru bon de proposer l'emploi de la liqueur bromurée en potion, de préférence à la liqueur chlorurée, et j'ai établi des formules pour son emploi. L'argent étant un médicament qui est souvent employé pendant une longue durée, je donne les doses pour un litre; son inaltérabilité permet d'éviter une préparation fréquente, puisque j'ai pu conserver, sans altérations aucunes, les solutions que je formule pendant plus de deux mois.

Les proportions du sel d'argent sont calculées pour faire prendre la liqueur par cuillerée; le Codex a évalué ce volume à 20 cent. cubes, mais le malade ne prend jamais cette dose; je crois qu'il est préférable de choisir la quantité prise réellement, qui est environ 15 cent. cubes. Cependant je donne des formules pour les deux cas; chacune d'elles forme un volume d'un litre.

(1) Voy. Révell, *Annuaire pharmaceutique pour 1865*, p. 124.

Dans les premières, chaque 20 cent. cubes ou chaque 15 cent. cubes contient 1 centigr. d'azotate d'argent cristallisé; dans les secondes, les mêmes volumes contiennent 1 centigr. d'argent pur.

| Azotate d'argent | | |
|---------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | 1 centigr. par 20 cent. c. | 1 centigr. par 15 cent. c. |
| Blanc d'œuf. | N° 1 | N° 1 |
| | gr. | gr. |
| Azotate d'argent cristallisé. | 0,50 | 0,65 |
| Bromure de potassium. | 1,25 | 1,60 |
| Sirop de sucre. | 120,00 | 120,00 |
| Hydrolat de menthe. | 100,00 | 100,00 |
| Eau distillée. | 780,00 | 780,00 |

Faites dissoudre le nitrate d'argent, le bromure de potassium séparément dans une petite quantité de l'eau distillée simple; dans le reste de l'eau distillée, battez le blanc d'œuf et passez la solution à travers un linge fin; ajoutez-y d'abord le nitrate d'argent, qui déterminera un précipité floconneux, puis le bromure de potassium, et agitez vivement avec une baguette de verre, vous obtiendrez une liqueur opalescente que vous sucrerez et aromatiserez. Ces solutions doivent être conservées dans des flacons en verre noir à l'abri de la lumière; les fioles en verre bleu généralement employées dans les pharmacies ne peuvent servir à cet usage.

| Argent | | |
|---------------------------------------|-------------------------|----------------------------|
| | 1 centigr. par cent. c. | 1 centigr. par 15 cent. c. |
| Blanc d'œuf. | N° 1 | N° 2 |
| | gr. | gr. |
| Azotate d'argent cristallisé. | 0,80 | 1,00 |
| Bromure de potassium. | 2,00 | 2,50 |
| Sirop de sucre. | 120,00 | 120,00 |
| Hydrolat de menthe. | 100,00 | 100,00 |
| Eau distillée. | 780,00 | 780,00 |

Opérez avec les mêmes précautions que ci-dessus.

Je n'ai pas cru devoir insister sur la liqueur iodurée; le précipité abondant formé m'a paru devoir la faire rejeter.

Ce travail établit la supériorité de deux sortes de préparations argentifères, les pilules au kaolin, à la terre de pipe ou au bol blanc et la potion avec la solution de M. Delieux bromurée; il sera facile maintenant de motiver la préférence à accorder à ce dernier produit.

En effet, bien que, comme je l'ai déjà dit, il faille préférer dans les pilules celles qui contiennent l'azotate d'argent à l'état de pureté, on a un médicament à un état qui, s'il lui permet d'être absorbé moins difficilement, peut causer, par son action caustique, quelques troubles s'il se trouve en contact avec la muqueuse du tube digestif et produire des douleurs assez vives, et il suffit encore de la présence de quelques chlorures (ceux de la salive, par exemple) pour détruire en grande partie son aptitude à l'absorption.

La potion que j'indique n'a point ces inconvénients. M. Delieux a pu donner cette solution à des doses relativement très-élevées, sans qu'il se manifeste aucun symptôme de douleur et d'intolérance ; son absorption est facile et rapide, la forme liquide permet d'administrer facilement le médicament à des malades auxquels la déglutition des pilules serait difficile, elle ne tache aucunement la peau ; la saveur métallique est presque nulle, le dosage en est facile ; enfin elle offre les conditions de stabilité que l'on doit exiger de tout produit pharmaceutique ; tout milite donc en sa faveur et lui donne la préséance sur les préparations argentifères employées jusqu'à ce jour.

SOCIÉTÉS SAVANTES.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

De l'action électrique des eaux minérales sulfureuses de Bonnes et d'Eaux-Chaudes.

Par M. B. SCHNEPP.

Avant d'étudier les phénomènes électriques qui résultent de l'action de ces eaux sur l'économie vivante, il est important de constater l'état électrique de l'organisme vivant et de préciser la force électro-motrice des eaux minérales. Ces recherches partent des principes d'électro-chimie si nettement formulés par

M. Becquerel père, et confirmés par MM. Faraday, Matteucci, du Bois-Reymond, Buff, etc.

Une première série d'expériences a été faite en plaçant deux électrodes de platine en relation avec un galvanomètre et en appliquant ces électrodes sur différentes parties du corps; j'ai observé, comme M. Donné l'avait fait, que les liquides de l'organisme pouvaient, par leur réaction mutuelle, produire des effets électriques.

Si les deux électrodes plongent dans le réservoir des eaux minérales sulfureuses de Bonnes et d'Eaux-Chaudes, il ne se manifeste pas de courant électrique; mais en recevant sur la lame de platine d'une des électrodes les grosses bulles de gaz qui s'en échappent, il se produit des courants qui, à la source Vieille de Bonnes, vont du gaz à l'eau, et à celle de l'Esququette d'Eaux-Chaudes, de l'eau au gaz; dans le premier cas le gaz joue le rôle d'une base, et dans le second celui d'un acide. Le gaz des eaux de Bonnes paraît être de l'azote presque pur, celui des Eaux-Chaudes doit être un mélange différent. Ces effets complexes peuvent provenir du frottement des gaz contre le liquide, et du liquide lui-même contre les lames.

En mettant en rapport l'eau de ces sources et la roche ou le sol voisin au moyen du galvanomètre, on obtient des courants qui vont toujours de l'eau au sol, ce qui confirme cette loi de M. Becquerel : « L'eau et la terre adjacente sont constamment dans deux états électriques contraires. » J'ai d'ailleurs constaté l'existence de courants semblables entre l'eau de pluie, en recevant celle-ci sur la lame de platine d'une des électrodes, et le sol dans lequel est enfoncée l'autre électrode. De l'eau de pluie et de l'eau de puits contenues dans des cuves en verre et communiquant par une mèche de coton produisent un courant qui indique que l'eau de pluie joue le rôle de l'acide par rapport à l'autre. Entre deux quantités égales de la même eau de pluie, l'une chauffée à 39 degrés et l'autre se trouvant à la température ambiante de 17°,8, il se manifeste un courant qui indique que l'eau plus chaude joue le rôle de la base. La même chose a lieu entre l'eau minérale sulfureuse de Bonnes et l'eau commune; celle-ci joue le rôle d'un acide, et elle est positive.

Contrairement aux assertions de M. Scoutetten, l'eau miné-

l'eau sulfureuse de Bonnes, transportée et conservée en bouteilles, même pendant plusieurs années, donne lieu à des courants électriques quand on en remplit la bouche et qu'on la met en rapport avec le creux de la main fermée; l'eau sulfureuse prend toujours l'électricité négative. Les courants se font dans le même sens quand l'eau transportée est mise en rapport avec de l'eau de pluie, à égalité de température ou à des températures différentes, comme aussi quand l'eau transportée contenue dans la bouche est mise en rapport avec l'urine ou la sueur.

De ces expériences et d'autres que l'on ne peut rapporter ici je crois devoir conclure :

1° Que les eaux minérales sulfureuses de Bonnes et d'Eaux-Chaudes ne renferment pas d'électricité libre, mais que des effets électriques se manifestent quand on met en rapport ces eaux avec les gaz qui s'en échappent, ainsi qu'avec le sol, et cela en raison d'actions chimiques et de frottements en général très-complexes;

2° Que l'action de ces eaux naturelles sur les liquides de l'économie donne lieu à des courants qui indiquent que l'eau minérale a pris une électricité négative; mais, après avoir été modifiée par son contact avec l'air, elle prend, dans les mêmes circonstances, l'électricité positive;

3° Que les eaux de rivière, de source non minérale, les eaux salées et les eaux de pluie produisant sur l'économie vivante des phénomènes électriques, comme les eaux minérales sulfureuses agissant à l'extérieur ou à l'intérieur, on ne saurait logiquement conclure à une action électrique spéciale des eaux minérales, et moins encore attribuer l'action thérapeutique de ces eaux à la seule puissance électro-motrice;

4° Que les eaux minérales de Bonnes, transportées et conservées, produisent, par leur réaction sur la peau et les liquides de l'économie vivante, les mêmes phénomènes électriques que les eaux prises à la source même.

De la caséine du lait et de ses affinités.

Par MM. E. MILLON et A. CONNAILLE.

Dans une précédente communication (1), nous avons indiqué les combinaisons régulièrement constituées que forme la caséine du lait avec divers acides; aujourd'hui, nous résumons dans une note nouvelle plusieurs faits qui mettent en évidence la direction particulière de cette affinité de la caséine pour certains acides, et qui établissent en outre la composition de la caséine libre, ainsi que l'identité organique de la caséine soluble du lait avec la caséine insoluble.

Lorsqu'on traite de la caséine sulfurique par de l'acide chlorhydrique en grand excès, on obtient une dissolution qui précipite par le bichlorure de platine, et le précipité possède la composition suivante :



Caséine sulfurique.

Ainsi la caséine sulfurique fonctionne comme une nouvelle unité chimique, comme le ferait la caséine elle-même, et, comme un grand nombre de substances organiques salifiables, elle est susceptible d'être déplacée de ses combinaisons acides par d'autres acides : c'est ainsi que la caséine phosphorique donne de la caséine sulfurique lorsqu'on la traite par de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Mais l'acide sulfurique et l'acide phosphorique peuvent se trouver simultanément associés à la caséine, et cette circonstance frappera certainement ceux qui savent combien il est ordinaire de trouver en même temps du soufre et du phosphore dans les matières albuminoïdes.

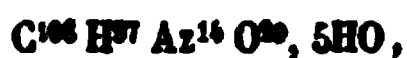
Les combinaisons de la caséine avec les acides acétique, iodhydrique, perchlorique et sulfocyanhydrique sont toutes décomposées par l'eau; toutefois aucune d'elles n'est détruite aussi facilement que la caséine acétique, à laquelle nous avons eu recours pour isoler la caséine. Après avoir précipité le lait

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LX, p. 118, n° 3, 16 janvier 1865.

dilué par l'acide acétique, on lave le coagulum à l'eau, à l'alcool et à l'éther; on le dissout dans une lessive sodique très-faible, on le précipite de nouveau par de l'acide acétique, on le lave encore une fois comme précédemment et on évapore l'éther qui mouille ce coagulum, à l'air libre ou dans le vide. On obtient ainsi une poudre légère qui a la blancheur du lait et dont la combustion ne laisse que quelques millièmes de cendres.

Cette poudre, sauf les traces de cendres, est de la caséine pure : elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther et très-peu soluble dans l'eau. Elle contient 5 équivalents d'eau qu'elle perd progressivement et en proportions déterminées, suivant la température à laquelle on la soumet; ainsi jusqu'à 115 degrés elle en abandonne 2,21 pour 100, ou 3 équivalents, et jusqu'à 150 degrés, 3,71 ou 5 équivalents.

Sa formule se représente ainsi :



c'est-à-dire par une amide double de tyrosine et de leucine. Voilà pour la composition de la caséine soluble du lait.

La caséine insoluble a la même composition élémentaire, mais elle diffère de la première par son état d'hydratation; elle ne renferme en effet que 3 équivalents d'eau. Pour nous, il ne saurait y avoir de doute sur l'identité du groupement organique formant le noyau des deux caséines du lait. Maintenant, que l'on tienne compte de l'influence exercée sur l'analyse élémentaire de la caséine, par différents degrés d'hydratation, par l'annexion plus ou moins complète d'un ou de plusieurs acides, par l'incorporation de substances minérales ou organiques diverses, et en proportions très-variables; que l'on tienne compte de toutes ces causes de perturbation, dans le dosage de la caséine, et l'on s'expliquera quelques divergences parmi les nombres consignés par d'éminents chimistes.

De la caséine du lait et de ses affinités.

Par MM. E. MILLON et A. COMMAILLE.

Dans une précédente communication (1), nous avons indiqué les combinaisons régulièrement constituées que forme la caséine du lait avec divers acides; aujourd'hui, nous résumons dans une note nouvelle plusieurs faits qui mettent en évidence la direction particulière de cette affinité de la caséine avec certains acides, et qui établissent en outre la composition de la caséine libre, ainsi que l'identité organique de la caséine soluble du lait avec la caséine insoluble.

Lorsqu'on traite de la caséine sulfurique par de l'acide chlorhydrique en grand excès, on obtient une dissolution qui précipite par le bichlorure de platine, et le précipité possède la composition suivante :



Caséine sulfurique.

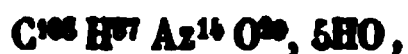
Ainsi la caséine sulfurique fonctionne comme une nouvelle unité chimique, comme le ferait la caséine elle-même, et, comme un grand nombre de substances organiques salifiables, elle est susceptible d'être déplacée de ses combinaisons acides par d'autres acides : c'est ainsi que la caséine phosphorique donne de la caséine sulfurique lorsqu'on la traite par de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Mais l'acide sulfurique et l'acide phosphorique peuvent se trouver simultanément associés à la caséine, et cette circonstance frappera certainement ceux qui savent combien il est ordinaire de trouver en même temps du soufre et du phosphore dans les matières albuminoïdes.

Les combinaisons de la caséine avec les acides acétique, iodhydrique, perchlorique et sulfocyanhydrique sont toutes décomposées par l'eau; toutefois aucune d'elles n'est détruite aussi facilement que la caséine acétique, à laquelle nous avons eu recours pour isoler la caséine. Après avoir précipité le lait

dilué par l'acide acétique, on lave le coagulum à l'eau, à l'alcool et à l'éther; on le dissout dans une lessive sodique très-faible, on le précipite de nouveau par de l'acide acétique, on le lave encore une fois comme précédemment et on évapore l'éther qui mouille ce coagulum, à l'air libre ou dans le vide. On obtient ainsi une poudre légère qui a la blancheur du lait et dont la combustion ne laisse que quelques millièmes de cendres.

Cette poudre, sauf les traces de cendres, est de la caséine pure : elle est insoluble dans l'alcool et dans l'éther et très-peu soluble dans l'eau. Elle contient 5 équivalents d'eau qu'elle perd progressivement et en proportions déterminées, suivant la température à laquelle on la soumet; ainsi jusqu'à 115 degrés elle en abandonne 2,21 pour 100, ou 3 équivalents, et jusqu'à 150 degrés, 3,71 ou 5 équivalents.

Sa formule se représente ainsi :



c'est-à-dire par une amide double de tyrosine et de leucine. Voilà pour la composition de la caséine soluble du lait.

La caséine insoluble a la même composition élémentaire, mais elle diffère de la première par son état d'hydratation; elle ne renferme en effet que 3 équivalents d'eau. Pour nous, il ne saurait y avoir de doute sur l'identité du groupement organique formant le noyau des deux caséines du lait. Maintenant, que l'on tienne compte de l'influence exercée sur l'analyse élémentaire de la caséine, par différents degrés d'hydratation, par l'annexion plus ou moins complète d'un ou de plusieurs acides, par l'incorporation de substances minérales ou organiques diverses, et en proportions très-variables; que l'on tienne compte de toutes ces causes de perturbation, dans le dosage de la caséine, et l'on s'expliquera quelques divergences parmi les nombres consignés par d'éminents chimistes.

Fusion et affinage faciles; verre d'une belle couleur jaune, comme ceux dont il vient être question.

Le silicium et le bore, que je dois à l'obligeance de notre honorable confrère M. H. Deville, étaient cristallisés et d'une grande pureté.

Verre au phosphore. — Le phosphore amorphe et pulvérulent, mêlé même en proportion considérable à la composition A, ne communique aucune couleur à la matière vitrifiée. Tous mes efforts tendant à obtenir un résultat positif ont échoué, sans doute parce que le phosphore volatilisait entièrement ou se brûlait; mais si l'on fait agir sur la composition A le phosphore de chaux (j'ai employé de préférence celui préparé par le procédé de notre honorable confrère M. Paul Thenard), sous le poids de 5 à 6 grammes, le phosphore cesse de se volatiliser, et il fournit un exemple de plus de la production d'un verre jaune, absolument semblable à ceux déjà en assez grand nombre que nous venons de signaler.

Verre à l'aluminium. — La présence d'une proportion même très-petite d'aluminium, dans la composition, rend le verre d'une fusion et surtout d'un affinage très-difficiles. Cependant, avec beaucoup de temps et de soins, on parvient à avoir un verre homogène, bien fondu, transparent, sans beaucoup de bulles ou *bouillons*, et l'on remarque encore que sa couleur est jaune, comme celle des verres précédents.

Si je fais maintenant la récapitulation des corps simples qui produisent avec les verres blancs du commerce une couleur jaune, je trouve parmi les métalloïdes : le carbone, le soufre, le silicium, le bore, le phosphore; et l'aluminium parmi les métaux (1).

J'étais porté à croire que cette coloration constamment identique pouvait bien être due au silicium, le seul de ces corps simples qui fasse nécessairement partie du verre, mais les expériences qui suivent m'ont bientôt démontré qu'il fallait chercher ailleurs l'interprétation de ces singuliers phénomènes.

Action de l'hydrogène sur le verre. — L'hydrogène purifié par les moyens les plus énergiques colore le verre en jaune, à une

(1) Il a été impossible d'obtenir un verre coloré avec l'arsenic et le zinc.

température rouge. Si l'on fait passer ce gaz dans un tube de porcelaine contenant une nacelle de platine remplie de fragments de verre, celui-ci, porté à une température qui n'a pas besoin d'être très-élevée, et refroidi dans le courant même d'hydrogène, affecte une couleur jaune moins belle et surtout moins intense qu'avec le charbon, le bore, etc., mais qui est cependant très-nette.

Si quelque chose doit étonner, c'est que cette réaction n'ait jamais été signalée, car les réductions par l'hydrogène, dans des tubes de verre, se font fréquemment dans les laboratoires.

La réduction de la silice par l'hydrogène, paraissant impossible, surtout à une chaleur peu élevée, et la coloration du verre sous l'influence de ce gaz étant cependant semblable à celle opérée par les nombreux métalloïdes que j'ai cités, cette curieuse expérience imprima à mes idées un autre cours. Je me souvins qu'il y a plusieurs années, j'avais trouvé qu'il n'existe aucun verre dans le commerce qui ne contienne des quantités notables de sulfate alcalin, et dès lors il me sembla que tout pourrait bien s'expliquer, dans les réactions nombreuses dont il est question, par la formation d'un sulfure jouissant de la propriété de colorer le verre en jaune.

Sans perdre de temps, je dirigeai mes essais dans ce sens.

Je fis passer au rouge de l'hydrogène sur du verre réduit en poudre fine, en choisissant de préférence les échantillons qui contenaient le plus de sulfate, et il me fut facile de constater que cette réaction donnait naissance à un sulfure alcalin.

En fondant la composition A avec quelques centièmes de son poids de sulfate de soude, et la soumettant à un courant d'hydrogène, j'obtenais un verre d'un jaune excessivement foncé, dans lequel on reconnaissait facilement l'odeur, la saveur et toutes les propriétés d'un sulfure alcalin.

L'explication prenait donc, par ces nouveaux faits, un caractère de certitude. Toutefois, avant d'aller plus loin, je voulus répéter et multiplier mes expériences sur la présence et la proportion des sulfates contenus dans tous les verres du commerce, sans exception.

Les chimistes les plus habiles qui ont analysé le verre n'y ayant pas signalé la présence du soufre, je devais prendre d'au-

tant plus de précautions pour ne pas me tromper, et rien ne devait me coûter pour donner à mes expériences un caractère de certitude. Le verre vaut bien la peine que tout le monde s'en occupe : il y a peu de substances qui méritent à un plus haut degré l'intérêt des chimistes et des physiciens, et il n'y en a pas dont l'étude ait exercé plus d'influence sur le progrès des sciences. La plupart des réactions et des préparations chimiques s'accomplissant au contact du verre, il est évident que la connaissance des éléments dont il se compose peut-être dans certains cas, de la plus haute importance.

Les verres dans lesquels j'ai cherché de nouveau la présence du soufre, qui s'y trouve sans aucun doute, à l'état de sulfate, sont : les verres à glaces, le verre à vitres, le verre à gobeletterie, le verre de Bohême, le verre à bouteilles et un échantillon de verre ancien rapporté par moi de Pompéi en 1863.

Le verre à glaces m'a donné des quantités diverses de sulfate de soude comprises entre 1 et 3 pour 100. Sa fonte, l'affinage et le tise-froid de cette sorte de verre durent en général de dix-huit à vingt-quatre heures.

J'ai voulu voir combien il en resterait après une exposition de cent vingt-heures dans les mêmes conditions de température. Le verre en retenait encore 7 parties sur 1000. Il contenait cependant autant de silice qu'on peut en introduire industriellement dans le verre.

Cette expérience est bien propre à montrer qu'avec les matières qu'on fait entrer aujourd'hui, dans la composition des verres, on doit s'attendre à y retrouver invariablement des quantités notables de sulfate alcalin.

Le verre de Pompéi m'a donné une quantité de sulfate de baryte correspondant à 2 pour 100 de sulfate de soude.

Un échantillon authentique de verre de Bohême, que je dois à l'obligeance de M. Peligot, contenait 2,2 pour 100 de sulfate de potasse.

J'ai trouvé dans les autres verres, dans les verres à vitre, le verre de gobeletterie, le verre à bouteilles, comme maximum 8 1/2 pour 100 et comme minimum 1 pour 100 de sulfate de soude. Il résulte donc de mes analyses que les verres de toute fabri-

cation contiennent des sulfates en proportion à peu près semblables.

On sait que les verriers emploient deux fondants, le sulfate et le carbonate de soude. Comme ce dernier sel marque tout au plus 85 degrés, dans des cas très-rares 90 degrés, il contient constamment des proportions très-notables de sulfate de soude. De là vient que ce dernier sel se rencontre dans le verre indépendamment du fondant qui a servi à le préparer.

Il en résulte que, pour obtenir un verre tout à fait exempt de sulfate, il n'en faudrait pas laisser de traces dans le carbonate et opérer, par conséquent, avec un sel jusqu'ici inconnu, ou tout au moins sans emploi dans les verreries, avec un sel marquant 92°,5. Un tel verre n'existe pas dans le commerce; il serait sans doute moins altérable et plus homogène que ceux que nous connaissons jusqu'à présent, et peut-être appelé à rendre de nouveaux services, particulièrement à l'optique.

Le sulfate de soude est sans doute à l'état de liberté dans le verre. C'est en quelque sorte une impureté, comme en contiennent la plupart du temps les composés les mieux définis, et il paraît impossible d'en débarrasser le verre, même par l'action de la chaleur la plus intense et la plus prolongée. Je parle ici au point de vue industriel seulement; car rien ne prouve qu'à la longue, un pareil verre exposé à l'action d'une chaleur intense dans un creuset de platine, ne puisse se dépouiller entièrement de sulfate.

J'ai fait voir il y a dix ans que le verre le plus pur et le mieux affiné, lorsqu'il est réduit en poudre fine par une longue porphyrisation, devient profondément altérable, et qu'abandonné quelque temps à l'air dans cet état il fait effervescence, comme la craie, avec les acides.

J'ajouterai ici que le même verre porphyrisé pendant vingt-quatre heures, sur une plaque d'agate, cède directement à l'eau pure la plus grande partie du sulfate de soude qu'il contient.

Ces singulières altérations du verre, produites par une simple action mécanique et provoquées peut-être ou facilitées par la présence des sulfates alcalins, méritent certainement plus d'attention qu'on ne leur en a accordé jusqu'à présent.

Je reviens maintenant à la coloration du verre par le char-

bon, le silicium et les autres métalloïdes. Si cette coloration est uniquement due à une réduction du sulfate de soude par le charbon, le silicium, le bore, etc., elle ne saurait se manifester sur du verre fait avec des matériaux privés de cesel. C'est ce que j'ai constaté un grand nombre de fois, en employant comme fondant du carbonate de soude purifié par plusieurs cristallisations successives, et débarrassé de toute trace de sulfate.

La composition suivante a été fondue au four à gaz, dans un creuset de platine, avec toutes les précautions possibles pour ne pas y laisser s'introduire la plus petite quantité de sulfate alcalin.

| | |
|----------------------------------|--------------|
| Sable blanc. | 250 grammes. |
| Carbonate de soude pur et sec. . | 100 » |
| Carbonate de chaux pur. | 50 » |
| Charbon d'amidon. | 2 » |

Le verre obtenu était bien fondu, bien affiné et *parfaitement blanc*. Même résultat en remplaçant le charbon par le bore, le silicium et l'hydrogène. Ces métalloïdes ne colorent pas le verre exempt de sulfate, le verre pur, si je puis m'exprimer ainsi; mais ajoutez préalablement à ces mélanges $\frac{1}{4}$ de centième de leur poids de sulfate, vous obtiendrez un verre d'une couleur jaune légère; avec $\frac{1}{2}$ centième la teinte sera plus prononcée; avec 2 ou 3 centièmes elle le sera davantage, et l'on reconnaîtra facilement que son intensité est proportionnelle à la quantité de sulfate ajoutée à la composition destinée à faire le verre. Par la même raison, on peut, sans déterminer par l'analyse la proportion de sulfate contenue dans un verre blanc du commerce, la juger approximativement par la couleur plus ou moins foncée que prendra le verre après avoir été chauffé avec du charbon.

Le verre pur (j'appelle ainsi, je l'ai déjà dit, celui fait avec un sel de soude exempt de sulfate) est coloré en jaune soit par le soufre, soit par un sulfure alcalin ou terreux. Le soufre se comporte avec ce verre absolument comme avec ceux du commerce.

On devait s'attendre à ce résultat que faisaient prévoir les observations et les expériences consignées dans ce mémoire.

Au lieu de préparer pour le commerce le verre jaune avec

du charbon, on peut l'obtenir directement avec le sulfure de calcium, mais il ne faut pas oublier que le sulfate contenu dans le carbonate agit comme comburant et fait disparaître une quantité correspondante de sulfure; ce n'est donc que lorsque ce sulfate a été détruit que l'excès de sulfure colore le verre. Je citerai à l'appui de cette assertion les expériences suivantes.

On a fondu le mélange suivant :

| | | |
|---|-----------------------------------|------------------------|
| A | Sable blanc. | 250 grammes. |
| | Carbonate de soude à 90 degrés. . | 100 " |
| | Carbonate de chaux. | 50 " |
| | Sulfure de calcium. | 20 ou 10 pour 100 (1). |

On a obtenu un verre jaune très-foncé et à peine translucide.

B. Même mélange, avec 10 grammes de sulfure de calcium ou 2,5 pour 100.

Il a donné un verre d'un jaune beaucoup plus clair qu'on n'aurait dû s'y attendre. On pouvait déjà prévoir la destruction d'une partie notable du sulfure de calcium par le sulfate de soude contenu dans le carbonate.

C. Même mélange, avec 5 grammes de sulfure de calcium ou 1,25 pour 100.

Le verre obtenu par la fusion de ce mélange est complètement incolore.

D. Même mélange, avec 5",5 de sulfure.

Le verre était encore sans couleur, comme le précédent.

E. Même composition avec 6 grammes de sulfure de calcium : le verre est d'une couleur jaune peu intense, à peu près semblable à celle des cristaux de soufre natif.

Le point extrême de décoloration correspond à 5",500 de sulfure de calcium, soit à peu près $1\frac{1}{8}$ pour 100 du mélange vitrifiable, et la couleur jaune ne commence à se manifester qu'avec des quantités de sulfure excédant cette dernière proportion. Aussi, dans la composition B où l'on en a employé 20 grammes,

(1) Préparé en calcinant au rouge un mélange de 250 grammes de charbon de bois et 2 kilogrammes de plâtre. Le sulfure contenait encore une certaine quantité de sulfate.

on doit admettre que 14^{gr},5 seulement sont entrés dans la coloration du verre, 5^{gr},5 ayant disparu par oxydation.

On voit par ce qui précède qu'en peut toujours connaître, au moyen d'un très-petit nombre d'essais, la proportion de sulfure qui agit comme colorant sur un verre donné, et graduer ainsi à volonté les nuances qu'on voudra lui communiquer.

En partant de ces données on a préparé sans tâtonnement et du premier coup un verre d'une intensité de couleur prévue, en fondant :

100 kilogrammes de carbonate de soude à 90 degrés;
270 kilogrammes de sable;
50 kilogrammes de marbre;
12 kilogrammes de sulfure de calcium.

En résumant les principaux résultats qui précèdent, on voit :

1° Que tous les verres du commerce contiennent des sulfates;
2° Que le verre fait avec des fondants exempts de sulfates n'est pas coloré par le charbon, qu'il n'est pas coloré non plus par le bore, le silicium et l'hydrogène, etc.;

3° Que le soufre et les sulfures alcalins ou terreux colorent directement en jaune soit le verre pur, soit les verres du commerce;

4° Que la couleur que prend le verre sous l'influence des métalloïdes est due à une seule et même cause consistant dans leur faculté réductive.

Je ne veux pas finir ce mémoire sans remercier publiquement M. E. Pelletier du concours qu'il m'a prêté, comme chimiste et comme verrier, dans l'exécution minutieuse et souvent très-délicate des expériences dont je viens de présenter le résumé à l'Académie.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur la préparation de l'or en poudre; par M. BRESCICS.

L'or en poudre s'obtient le plus ordinairement par la précipitation du chlorure d'or au moyen du sulfate ferreux ou comme résidu insoluble de l'attaque d'un alliage d'or et d'ar-

gent par l'acide azotique; suivant M. Brescius, le meilleur moyen, moyen déjà conseillé, il y a quelques années, est de précipiter l'or par l'acide oxalique, mais à la condition d'opérer à froid et avec des liqueurs alcalines. L'or précipité par l'acide oxalique dans des liqueurs acides ou chaudes, se présente sous la forme de paillettes fines très-belles qui ont une trop grande densité. Voici comme M. Brescius conseille d'opérer : on dissout 120 grammes d'or dans un mélange de 500 grammes d'acide azotique d'une pesanteur spécifique de 1,2 avec 1000 grammes d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,12. D'un autre côté on dissout 360 grammes de carbonate de potasse aussi pur que possible (ou carbonate de soude qui coûte moins cher et qu'on obtient plus facilement exempt de silice, d'après M. E. Kopp.) dans cinq à six fois son poids d'eau pure, et l'on filtre au besoin la dissolution pour l'avoir bien limpide. On sursature graduellement la solution acide de chlorure d'or par la liqueur alcaline en opérant dans une très-grande capsule de porcelaine pour éviter des pertes par débordement, on étend le tout d'environ 4 litres d'eau et l'on ajoute ensuite une solution saturée et froide de 500 grammes d'acide oxalique.

Cette addition d'acide oxalique doit également être faite avec précaution, à cause du dégagement du gaz acide carbonique. On agite la liqueur d'une manière continue avec une baguette de verre, mais en ayant soin de ne pas frotter les parois de la capsule, parce que le précipité d'or y adhérerait assez fortement.

L'or se dépose sous la forme d'une poudre noirâtre, spongieuse, très-volumineuse. On la lave avec soin et on la dessèche d'abord très-lentement à une douce chaleur, puis on la chauffe un peu plus fortement. La poudre d'or ainsi préparée, est très-fine et convient très-bien pour l'usage médical ; elle donne aussi, étant appliquée d'après les procédés connus, sur le verre et la porcelaine, d'excellents résultats.

Pour éviter le dégagement gênant d'acide carbonique, il serait préférable peut-être, de commencer par évaporer la dissolution d'or au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse, de manière à chasser presque complètement l'excès d'acide; d'étendre ensuite l'eau, d'ajouter d'abord une solution de bicarbonate de

soude en léger excès et puis une solution neutre ou légèrement alcaline d'oxalate de soude. (*Bull. de la Soc. Chim.*).

De l'action de l'huile volatile de térébenthine sur l'opium;
par M. GOBLEY.

Dérosne découvrit en 1803, comme on le sait, la première matière cristalline qui ait été retirée de l'opium. En traitant par l'eau distillée, l'extrait de cette substance, il recueillit le dépôt qui se forme, et, en l'examinant avec soin, il reconnut qu'il renfermait des cristaux. Repris par l'alcool bouillant, ces cristaux constituent un corps particulier, parfaitement caractérisé, qui est connu depuis longtemps sous le nom de narcotine.

Robiquet père, dans des expériences qui datent déjà de plus de trente ans, a démontré que lorsqu'on traite directement l'opium par l'éther sulfurique, on obtient une liqueur qui, par l'évaporation, abandonne trois substances, une matière huileuse, du caoutchouc et de la narcotine.

Jusqu'à présent l'action de l'huile essentielle de térébenthine sur l'opium n'a pas été tentée. En faisant réagir ce liquide sur de l'opium de Smyrne divisé, et en employant la chaleur du bain-marie pour favoriser la réaction, j'ai reconnu que l'essence de térébenthine exerçait sur ce produit, une action analogue à celle de l'éther. Par l'évaporation de la liqueur, on obtient, en effet, outre du caoutchouc et une certaine quantité de matière huileuse, des cristaux assez volumineux, aplatis, d'une couleur grisâtre, et visiblement formés, lorsqu'on les examine au microscope, par la réunion de plusieurs aiguilles cristallines. Purifiés au moyen de l'alcool bouillant et du charbon animal, ils se présentent alors sous la forme d'aiguilles aplaties, incolores, transparentes et brillantes, qui possèdent tous les caractères et toutes les propriétés de la narcotine.

Les expériences que je viens de faire connaître, tendent donc à faire considérer la narcotine comme étant libre, dans l'opium, de toute combinaison acide. On sait que cette opinion était déjà celle de Robiquet.

Sur la préparation de l'acide chlorhydrique pur; par M. HAGER.

Dans sa note, l'auteur s'est proposé surtout de simplifier l'appareil dont on a besoin pour préparer cet acide, afin qu'il puisse être obtenu dans tous les laboratoires de pharmacie. Celui qu'il emploie consiste dans une cornue dont le col se rend dans un matras de manière que l'embouchure de ce col arrive tout près de la surface de l'eau qui s'y trouve, pour recevoir le gaz. Il est inutile de luter. On place dans la cornue 3 parties de chlorure de sodium pur, qui ne doit remplir que le quart ou le tiers, tout au plus, de la capacité de la cornue; on établit cette cornue dans un bain de sable et l'on verse dans le récipient 4 parties d'eau distillée. On introduit ensuite, par la tubulure, à l'aide d'un entonnoir en verre, un mélange (que l'on a le soin de refroidir préalablement) de 5 parties d'acide sulfurique, exempt d'arsenic, et d'une densité de 1,13, avec 1 partie d'eau. Le dégagement du gaz commence aussitôt. On retire l'entonnoir, on ferme la tubulure avec un bouchon usé à l'émeril, et on active la réaction en chauffant légèrement le bain de sable. L'absorption du gaz, tant que le liquide du récipient ne s'échauffe pas, s'effectue si complètement qu'il est impossible de reconnaître la moindre fuite d'acide chlorhydrique à l'embouchure du matras. Lorsque ce récipient commence à s'échauffer, on doit le rafraîchir en le plongeant dans l'eau froide, ou en faisant passer dessus un courant de ce liquide. Le dégagement du gaz s'effectue paisiblement au-dessus de la température de l'eau bouillante, et ce n'est guère que pendant le dernier tiers de l'opération qu'il convient d'élever progressivement la chaleur jusqu'à 110° centig.; dès que le bain de sable est parvenu à 120° centig., on peut laisser tomber le feu et terminer l'opération.

On pourrait étendre moins l'acide sulfurique et le mêler avec une quantité d'eau moindre de moitié; cette dose serait suffisante pour empêcher le mélange de se boursoufler et de passer dans le récipient, mais il est mieux d'affaiblir l'acide autant qu'on vient de le dire. L'acide sulfurique, en effet, contient souvent du sélénium et de l'acide sélénique, et, si on ne l'étend pas assez, le gaz chlorhydrique entraîne du chlorure de sélé-

nium, qui distille sous la forme d'un liquide jaune, se rassemblant à la surface dans le récipient, et se décomposant au bout de quelques minutes, au contact de l'eau et de l'acide chlorhydrique en acide sélénique et en sélénium. Ce métalloïde aussi longtemps qu'il reste en suspension, donne à l'acide chlorhydrique une nuance rouge. Lorsque l'acide sulfurique est suffisamment étendu, on évite, au contraire, la formation du chlorure de sélénium. (*Journ. ch. méd.*)

Des moisissures sur les toiles vésicantes; par M. Ch. MÉNIÈRE.

M. Ménière signale à l'attention des pharmaciens les moisissures qui se forment souvent sur les toiles vésicantes que l'on trouve dans le commerce,

Lorsque ces toiles sont récemment préparées, elles jouissent réellement des propriétés qu'on y recherche; mais au bout d'un certain temps, on est tout étonné de les trouver inertes; il faut avoir soin d'humecter leur surface avec la teinture de cantharide pour lui donner de nouveau la propriété vésicante; c'est malheureusement ce qui arrive trop souvent.

La cause principale de cette non-activité réside surtout dans une résinification qui peut arriver à toute préparation vésicante lorsqu'elle est préparée depuis longtemps. On sait que les magdaléons d'emplâtre vésicatoire se recouvrent à la longue d'un vernis dur, sec, qui n'est autre chose que les matières résineuses passées à l'état de vernis. Il en est de même pour les toiles vésicantes. Cette couche résineuse, toute mince qu'elle est, empêche la vésication. Mais outre cela, il apparaît toujours quelques points blancs, plus ou moins allongés que l'examen microscopique fait reconnaître facilement pour le *mycoderma atramenta*. Ce sont des filaments dichotomo-rameux, très-petits, couchés, formant une couverture blanchâtre, très-dense, avec granules. C'est ce mycoderme qui se trouve sur nos encres, sur les vieux parchemins qui recouvrent les pots à miel de Narbonne, etc. Les granules, petits et hyalins, sont groupés, et la génération se fait par ces gemmules.

Si une toile perd sa propriété vésicante, il ne faut pas la re-

jeter, mais il est nécessaire de modifier sa surface à l'aide du moyen indiqué plus haut. Si l'on se contentait de l'essuyer à l'aide d'un linge, on ne changerait rien à l'état de la surface, et la toile serait inactive. (*Rép. de pharm.*)

Sur le Fucus Crispus; par M. CH. BLONDEAU.

Le fucus crispus ou Carragaheen, connu aussi sous le nom de Goémon, croît en abondance, comme on le sait, sur les côtes de la Bretagne et de la Normandie. Lorsqu'on le destine aux usages domestiques, on le lave avec de l'eau douce pour enlever le sel dont il est imprégné, puis on le laisse sécher à l'air. Il répand alors l'odeur des plantes marines, et perd en même temps sa couleur verte pour devenir d'un beau blanc.

Placé sous la dent, le fucus crispus, ainsi desséché, est sans odeur ni saveur; il craque comme le ferait une membrane sèche; puis, peu à peu il se ramollit et devient très-souple. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il se décompose en répandant des vapeurs ammoniacales, ce qui indique qu'il contient de l'azote au nombre de ses éléments. Il ne cède rien à l'alcool et à l'éther, même lorsqu'on le fait bouillir pendant longtemps dans ces menstrues.

Quand on le fait bouillir dans l'eau pendant longtemps, il semble s'y dissoudre, et il forme une dissolution mucilagineuse qui se prend par le refroidissement en une gelée comparable à celle que produit la gélatine; cette dissolution ne précipite ni par le tannin, ni par l'alun, ni par l'acétate de plomb. Elle diffère, sous ces différents rapports, de la gélatine.

Pour obtenir à l'état de pureté la substance qui forme la base du tissu du goémon, et que M. Blondeau désigne sous le nom de *goëmine*, il opère de la manière suivante: après avoir fait bouillir pendant plusieurs heures du fucus crispus dans de l'eau distillée, on obtient une matière mucilagineuse qui se dissout complètement dans l'eau et d'où on la précipite au moyen de l'alcool. Cette matière redissoute dans l'eau donne par l'évaporation au bain-marie des plaques minces, transparentes, élastiques, présentant l'aspect de lames d'ichthyocolle, et qui se

gonflent et se ramollissent lorsqu'on les met en contact avec l'eau froide.

Cette *goëmine* qui, dans cet état, n'est certainement pas une substance pure, est sans odeur ni saveur; elle est neutre aux papiers réactifs, et se dissout complètement dans des liqueurs alcalines. Soumise à l'analyse, elle a donné les résultats suivants :

| | |
|--------------------|-------|
| Carbone. | 21,80 |
| Hydrogène. | 4,87 |
| Azote. | 21,36 |
| Soufre. | 2,51 |
| Oxygène. | 49,46 |

Si l'on s'en rapportait uniquement à la quantité d'azote que renferme la matière mucilagineuse du *fucus crispus*, on serait tenté de la considérer comme très-nutritive. Elle est, en effet, plus azotée que les diverses substances albuminoïdes du règne végétal et animal, qui contiennent tout au plus 16 pour 100 d'azote; elle l'emporte même, sous ce rapport, sur la gélatine, mais on sait que cette dernière, quoique très-azotée, ne possède pas une puissance nutritive en rapport avec la quantité d'azote qu'elle renferme, M. Blondeau croit avec juste raison qu'il en est probablement de même du mucilage du goémon. Des expériences seules peuvent décider cette question.

T. G.

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL

*De la séance de la Société de pharmacie de Paris,
du 5 juillet 1865.*

Présidence de M. ROBINET.

Le procès-verbal de la séance précédente est lu et adopté.

La correspondance manuscrite se compose :

De trois lettres de remerciement envoyées par MM. Leroy de Bruxelles, Hérouard et Jouvin, nommés récemment membres correspondants nationaux.

La correspondance imprimée comprend.

1° La revue pharmaceutique de la Société de pharmacie de

la République argentine; 2° une brochure de M. Combes, relative à des études géologiques sur l'ancienneté de l'homme; 3° cinq numéros de l'*El Restaurador farmaceutico*; 4° la *Revue d'hydrologie médicale*; 5° deux brochures de M. Nicklès, l'une relative à la diffusion du fluor et l'autre à l'analyse de l'eau de Laxou; 6° un numéro du *Dictionnaire de Pharmacie* de Lisbonne; 7° le *Journal de Pharmacie* de Lisbonne; 8° une brochure relative aux alluvions des environs de Toul, par M. Husson, pharmacien; 9° le compte-rendu de la Société d'émulation des pharmaciens de l'Est; 10° le *Journal de Pharmacie et de Chimie*; 11° une notice sur les eaux thermales sulfureuses de Schinznach, par le Dr Aimé Robert; 12° le *Bulletin de la Société de Pharmacie* de Bruxelles; 13° une nouvelle lettre de M. Guyot, Secrétaire de la Société des pharmaciens de l'Ouest, qui rappelle que l'ouverture du Congrès est fixée au 16 août prochain.

M. Gaultier de Claubry fait hommage à la Société d'un exemplaire du discours qu'il a prononcé aux obsèques de M. Valenciennes, au nom de l'École de pharmacie.

M. Bussy rend compte d'un mémoire de M. Houzeau, relatif à l'action de l'air atmosphérique, suivant les diverses saisons de l'année, sur un nouveau papier ozonométrique préparé avec du tournesol neutre imprégné d'iodure de potassium.

M. Boudet résume sommairement devant la Société le débat soulevé dans la séance du Sénat du 1^{er} juillet, à propos de deux pétitions relatives à l'exercice de la médecine et de la pharmacie par les homœopathes. La Société exprime le vœu que M. le président veuille bien se charger de présenter ses félicitations à MM. Dumas et Dupin pour la fermeté avec laquelle ils ont défendu les saines doctrines médicales dans les remarquables discours qu'ils ont prononcés au Sénat.

M. Schaeuffèle fils expose devant la Société le résultat de recherches qu'il a entreprises au sujet de la formation singulière d'écumes bleues qui ont pris naissance dans la préparation du sirop simple et de la transformation rapide d'une partie du sucre de canne en sucre interverti. Il attribue ces deux effets à la présence du sulfate d'indigo employé pour donner plus de blancheur aux pains.

M. Gaultier de Claubry émet l'opinion que la teinte bleue de ces écumes pourrait fort bien être due à une matière colorante dérivée de l'aniline, et il fait ressortir les dangers qui pourraient résulter de l'emploi d'un pareil sirop.

La Société procède ensuite à l'élection d'un membre correspondant étranger. M. Gastinel, professeur au Caire, ayant réuni l'unanimité des suffrages, est proclamé membre correspondant étranger.

L'ordre du jour appelle la discussion du rapport sur la pepsine. M. le Président donne lecture d'une lettre de M. Grandaueu, qui regrette de ne pouvoir assister à la séance de la Société. Il eût voté contre les conclusions de la commission, après avoir combattu le rapport de tout son pouvoir. On ne connaît, dit-il, ni la composition, ni les propriétés, ni le rôle physiologique de la pepsine : le mieux serait donc, selon lui, de n'en point parler.

MM. Guibourt et Boudet font successivement remarquer que le rapport de la commission, sans vouloir préjuger des questions thérapeutiques et physiologiques, répond spécialement aux besoins pratiques de la pharmacie et n'a d'autre but que d'apprendre à préparer et à titrer un médicament entré depuis longtemps déjà dans la pratique médicale.

M. Gaultier de Claubry présente à la Société deux pepsines d'origine allemande et en particulier une pepsine préparée par M. Merck, qui lui paraît fort recommandable.

M. Bussy, à propos de la rédaction du premier paragraphe, trouve le mot *comparable* trop explicite et propose, pour en corriger la portée, d'ajouter : *Dans la limite de nos expériences*. Cette proposition est adoptée.

M. Roussin regrette que le rapporteur, dans l'exposé des méthodes diverses de préparation de la pepsine, n'ait fait aucune mention du procédé de M. Payen, membre de l'Institut, le seul qui permette véritablement d'obtenir un produit d'une grande pureté et d'une très-grande activité.

M. Guibourt répond que la commission n'a jamais prétendu préparer une pepsine *pure*, mais seulement un produit *officinal*.

M. Duroy rend pleine justice à l'importance du travail de la commission, mais il regrette qu'elle se montre aussi affirmative

dans ses conclusions. Il était fort important de préparer d'abord le principe peptique pur, la *gastérase* de M. Payen, de l'étudier, puis de la comparer à la pepsine officinale qui ne devait être que le complément naturel du travail.

M. Chatin est d'avis que le procédé de M. Payen aurait dû être expérimenté et doit en tout cas être signalé dans le rapport.

M. Regnauld propose de remplacer la dernière phrase du premier paragraphe par la suivante : *C'est à cette matière extractive complexe que l'on donne le nom de pepsine officinale.* Cette proposition est adoptée.

M. Leconte expose d'abord qu'il voudrait élargir la discussion et pouvoir discuter chaque expérience du rapport. Il n'admet pas, par exemple, que la pepsine puisse être uniforme. Ce principe varie suivant l'espèce animale, l'état de l'estomac, etc. A ce point de vue, le choix du mouton lui semble mauvais.

M. Boudet répond que la commission ne pouvait pas s'imposer la tâche d'expérimenter la pepsine extraite de l'estomac de tous les animaux. Elle a pris la question au point où la thérapeutique de dix ans l'a placée elle-même, et elle n'a voulu s'occuper que de la pepsine qui est dans le commerce, et qui est fournie par le mouton.

M. Leconte reconnaît que M. Payen a obtenu par son procédé de préparation une pepsine très-énergique, d'un type presque invariable, tandis que la pepsine officinale peut varier suivant la nature de l'eau employée à sa préparation. Il ajoute que, contrairement aux expériences de la commission, il a trouvé l'acide citrique beaucoup plus apte à désagréger la fibrine que l'acide tartrique.

A la suite de cette discussion, le premier paragraphe des conclusions, amendé par les additions de MM. Bussy et Regnauld est adopté.

M. Bussy demande la suppression du mot *caractéristique*, compris dans le second paragraphe. Cette suppression est accueillie, et le second paragraphe est adopté.

M. Bussy propose de supprimer toute la dernière phrase du troisième paragraphe, relative à la peptone. Cette modification est agréée par la Société.

M. Leconte pense que l'action du suc gastrique est peu connue et très-variable : il désire qu'on explique nettement quelles sont les conditions nécessaires de son activité.

MM. Mialhe, Roussin et Grassi répondent successivement que l'action du suc gastrique sur la fibrine est un fait incontestable et que les conditions dans lesquelles le suc gastrique doit être recueilli sont indiquées nettement dans le rapport.

Le paragraphe 3 est mis aux voix et adopté.

M. Bussy propose d'ajouter à la suite des mots : *suc gastrique*, le mot spécial : *du chien*, attendu que la commission n'a opéré qu'avec ce dernier produit, et, dans le même but de réserve, de supprimer les mots : *comme lui*, qui tendraient à établir une complète identité d'action.

M. Leconte pense que la réaction de l'acide azotique sur le produit de la transformation de la fibrine par la pepsine ne suffit pas pour caractériser cette dernière substance.

M. Grassi combat vivement cette opinion et déclare que le produit de l'action des acides sur la fibrine n'a jamais présenté ce caractère.

MM. Guibourt et Boudet ajoutent que, dans les conditions précises d'acidité, de température, de temps et de dilution indiquées dans le rapport, la pepsine a constamment donné avec la fibrine un produit non précipitable par l'acide nitrique.

Le paragraphe 4 des conclusions est mis aux voix et adopté.

M. Leconte désirerait qu'on indiquât nettement dans les conclusions la quantité d'acide tartrique qu'il faut ajouter à chaque gramme de pepsine officinale pour que cette dernière dissolve six grammes de fibrine.

M. Guibourt répond que cette indication se trouve dans le rapport.

M. Roussin fait remarquer, en outre, que l'acidité de la pepsine officinale variant à chaque fabrication nouvelle, il est complètement impossible de fixer à l'avance un chiffre dont le caractère spécial est d'être précisément variable.

MM. Guibourt et Boudet expliquent qu'il résulte, tant des expériences de la commission que des observations recueillies depuis l'introduction de la pepsine dans la thérapeutique, que l'amidon est plutôt favorable que nuisible à la conservation de

la pepsine, mais que ce dernier produit se conserve cependant très-bien sans aucun mélange.

M. Gobley demande que la Société se borne à considérer comme pepsine officinale, la pepsine telle que l'a obtenue M. Guibourt, puisque, amenée en consistance de pâte ferme et renfermée en vase clos, elle a conservé sensiblement la même activité pendant plus de deux ans.

M. Roussin regrette que, dans les conclusions, l'action de la pepsine neutre sur le lait ne soit pas indiquée comme un des meilleurs caractères distinctifs de ce produit. Cette réaction est prompte et facile à vérifier.

M. Grassi dit que la présure jouit de la propriété de coaguler le lait et ne dissout cependant pas la fibrine.

MM. Mialhe et Roussin pensent que la présure n'agit sur le lait que par la pepsine qu'elle renferme. M. Mialhe ajoute qu'il a toujours vu la présure désagréger la fibrine.

Le paragraphe 5 est mis aux voix et adopté.

Un vote d'ensemble a lieu sur toutes les conclusions du rapport qui sont adoptées par la Société à une très-grande majorité.

La séance est levée à cinq heures.

CHRONIQUE.

L'Institut impérial de France, dans sa séance générale du mercredi 5 juillet et sur la désignation de l'Académie des sciences, a décerné le prix biennal de 20,000 fr. institué par l'Empereur, à M. Wurtz, professeur de chimie à la Faculté de médecine de Paris.

REVUE MÉDICALE.

Note sur les effets physiologiques de la curarine;
par M. CLAUDE-BERNARD.

Depuis quelques années, à cause de ses singulières propriétés sur le système nerveux, le curare a acquis une grande célébrité

parmi les physiologistes et a été déjà l'objet d'un certain nombre d'essais thérapeutiques sur l'homme. Mais les principaux obstacles à l'étude physiologique en thérapeutique du curare résident, d'une part dans l'ignorance où nous sommes de sa composition, et d'autre part dans l'incertitude où nous nous trouvons, par rapport à son dosage, à cause des grandes variétés qu'il présente dans son intensité d'action. J'ai pu expérimenter sur dix ou douze sortes de curares tels qu'ils nous arrivent des Indiens de l'Amérique du Sud, soit fixés sur l'extrémité des flèches empoisonnées, soit renfermés dans des calabasses ou dans des petits pots en argile.

Dans ces expériences, j'ai trouvé des échantillons de curare qui se rapprochaient beaucoup les uns des autres par leur énergie; mais j'en ai souvent aussi rencontré qui différaient considérablement et dont l'intensité toxique pouvait varier entr'eux comme 1 est à 6. J'ai remarqué de plus que les curares les plus violents étaient ceux qui étaient contenus dans les petits pots d'argile, tandis que les curares des calabasses étaient ordinairement moins actifs et donnaient pour le même poids de substance une dissolution aqueuse bien moins colorée.

Le curare est un extrait noir, cassant et d'apparence résinoïde, dans la composition duquel il entre, d'après les récits des voyageurs, un très grand nombre de substances végétales et même des matières animales. Dès lors se présentait la question de savoir si l'action du curare, dont j'avais déterminé aussi exactement que possible tous les effets physiologiques sur l'animal vivant, devait être considérée comme appartenant à un principe unique actif mêlé à d'autres substances inertes, ou bien si cette action du curare était la résultante de plusieurs principes actifs distincts les uns des autres, mais associés dans l'extrait curarique en proportions différentes, ainsi que cela a lieu pour les principes actifs de l'opium par exemple. Il s'agissait en un mot de rechercher si la curarine, dont l'existence dans le curare, avait déjà été signalée par nos savants confrères MM. Boussingault et Roulin, représentait à elle seule tous les effets réunis de l'extrait curarique, ou bien si elle n'en manifestait qu'une partie. C'est pourquoi, en reprenant dernièrement mes études sur les effets du curare, dans mon cours au collège de France, j'ai pris

Monsieur le docteur W. Preyer jeune, chimiste physiologiste distingué qui suivait mes expériences, de vouloir bien essayer d'extraire de la curarine à l'état de pureté, afin de pouvoir étudier ses effets physiologiques comparativement avec ceux du curare. M. Preyer a réussi dans cette recherche difficile, comme on peut le voir dans la note que je communique à l'Académie en son nom. Voici quant à l'action toxique les résultats que m'a fournis l'examen comparatif du curare et de la curarine.

1° La curarine est beaucoup plus active que le curare d'où elle est extraite. J'ai donné à M. Preyer pour les traiter des curares contenus dans des calebasses, et par conséquent les moins actifs. L'expérience sur les animaux m'a montré que cette curarine était au moins vingt fois plus énergique que les curares d'où elle a été extraite. Un milligramme de curarine en dissolution dans l'eau, injecté sous la peau d'un lapin de forte taille, le tue très-rapidement, tandis qu'il faut 20 milligrammes de curare en dissolution et injectée de même sous la peau, pour obtenir un effet toxique mortel sur un lapin du même poids.

2° Les effets physiologiques de la curarine sont identiques, sauf l'intensité, avec ceux du curare. L'action est exactement la même sur le système nerveux, et aussi loin que j'ai pu poursuivre les détails de cette comparaison physiologique, je n'ai rencontré aucune différence apparente entre les effets des deux substances. En outre, la curarine m'a paru rester toujours, comme le curare, très-difficilement absorbable par le canal intestinal.

Je me borne pour aujourd'hui à ces simples indications sur les effets physiologiques de la curarine, parce que plus tard je communiquerai à l'Académie des expériences nouvelles relatives à l'action physiologique du curare et de la curarine sur les propriétés du système nerveux moteur. Néanmoins de ce qui précède, ainsi que des observations de M. Preyer qui montrent que les résidus du curare d'où l'on extrait la curarine cessent d'être actifs, il me paraît établi que l'action toxique si remarquable du curare est due à un principe actif unique.

Maintenant, quant à savoir quelle est la plante, les plantes ou la substance quelconque qui fournit la curarine, ce principe

actif unique du curare, j'ai pensé que cette question ne pouvait se résoudre qu'expérimentalement, c'est-à-dire en faisant séparément et successivement des extraits avec les diverses plantes ou ingrédients que les récits des voyageurs nous indiquent comme entrant dans la composition de l'extrait curari-que. Pour me procurer les diverses plantes du curare, je me suis d'abord adressé au muséum d'histoire naturelle et j'ai fait part de mon désir à nos savants confrères MM. Brongniart et Tulasne. Ce dernier m'a remis trois petits fruits du *Paullinia cururu*, dont il a été fait un extrait ainsi que cela est indiqué dans la note de M. Preyer, et cet extrait a tué des grenouilles avec des symptômes tout-à-fait semblables à ceux que produit le curare. Ce premier essai, quoique insuffisant, est déjà très-important. Il faudrait de plus grandes quantités de matière pour multiplier les expériences et isoler le principe actif de l'extrait. Je poursuis mes recherches à cet égard, et si, comme je l'espère, on parvient à déterminer expérimentalement l'origine exacte du principe actif du curare, on aura, à la grande satisfaction des physiologistes et des médecins, résolu la question qui obscurcit encore l'histoire mystérieuse de ce poison si intéressant du système nerveux moteur. (*Académie des sciences, — séance du 26 juin.*)

Recherches nouvelles pour démontrer que l'état électrique des eaux minérales est la cause principale de leur activité; —
Note présentée à l'Académie des sciences et à l'Académie de médecine de Paris (séances des 17 et 18 juillet 1865), par
M. H. SCOUTTETEN.

Depuis plusieurs années, les eaux minérales ont vivement appelé l'attention publique; elles le méritent en effet, puisqu'elles touchent à des intérêts divers d'une grande importance. Ce n'est pas, comme on le croit généralement, un sujet purement médical; c'est aussi une question d'économie sociale. Plus de cent mille personnes, en France seulement, se déplacent chaque année pour aller au loin et à grands frais, chercher un soulagement à leurs maux ou raffermir leur santé affaiblie; les

sommes dépensées annuellement dépassent vingt-cinq millions, et ce chiffre ne comprend pas les dépenses affectées à la création ou à l'embellissement des établissements.

Pour expliquer et justifier cet entraînement, la science a-t-elle démontré le mode d'action et la valeur curatives des eaux minérales ? Nullement ; ce qu'on sait est le résultat de l'observation empirique. Les eaux minérales sont utiles ; elles soulagent, voilà ce que l'expérience enseigne. Quant à l'explication du fait, il n'en est point qui résiste au contrôle d'une analyse exacte. On a longtemps admis que la composition chimique des eaux minérales pouvait expliquer leurs effets thérapeutiques, c'est même encore la pensée généralement adoptée ; mais lorsqu'on tient compte de la variété infinie des éléments minéralisateurs, éléments qui ne sont que la représentation moléculaire des terrains lavés par les eaux souterraines ; lorsqu'on constate la différence de température des liquides constituant une échelle de 10 à 100 degrés centigrades ; lorsqu'on remarque surtout que la quantité des substances minérales varie depuis 20 à 25 centigrammes, jusqu'à 6, 10 et même 20 grammes par litre, il est permis de douter que des causes si diverses puissent expliquer l'action des eaux minérales sur l'organisme humain et produire, quelle que soit leur composition chimique, des effets presque identiques, enfin, parviennent, ainsi que l'affirment les innombrables ouvrages écrits sur cette matière, à guérir les maladies les plus variées. Si à ces objections on ajoute encore que l'absorption par la peau, lorsque le corps est dans le bain, est nulle ou presque nulle, ainsi que le démontrent de nombreuses expériences ; que dans tous les cas, les molécules minérales ne sont pas introduites dans nos tissus, ni dans nos liquides en circulation, on arrive à conclure que la théorie adoptée ne rend pas compte des effets produits. Nos recherches tendent à éclairer la question d'un nouveau jour ; elles démontrent que les eaux, lorsqu'elles émergent de la terre, sont dans un état d'activité exceptionnelle, qu'il s'y passe des actions chimiques productrices de phénomènes électriques et que c'est à cette cause qu'il faut rapporter les effets généraux des eaux minérales.

Cela ne va point à dire qu'il faille désormais dédaigner les éléments chimiques ; ils jouent au contraire un rôle important

à deux points de vue : 1° ils peuvent agir comme médicaments lorsqu'ils sont introduits dans les organes de la digestion ; 2° ils déterminent des actions électriques proportionnelles aux actions chimiques lorsqu'ils existent dans des rapports favorables à des combinaisons nouvelles.

Les eaux minérales diffèrent donc très-notablement des eaux ordinaires de puits ou de rivières ; ce sont des eaux actives, vivantes ; elles sont à l'état *dynamique* ; les eaux de rivière, au contraire, sont à l'état *statique*. Les actions chimiques y sont éteintes, et par cela même les effets chimiques ne s'y manifestent pas. Lorsque les eaux minérales sont sorties de la terre, leur activité faiblit, parce que les combinaisons chimiques s'éteignent ; elles ne peuvent conserver alors qu'une partie de leur action médicamenteuse, si le refroidissement, l'évaporation ou des dépôts salins, n'ont pas fait disparaître les éléments actifs.

Depuis longtemps, cette belle et difficile étude m'a fait entreprendre des recherches et de nombreux voyages ; je viens d'en faire un nouveau en Auvergne. J'ai visité Royat, Saint-Nectaire, la Bourboule et le Mont-Dore. Je me suis arrêté vingt-deux jours dans cette dernière station thermale, et j'y ai fait de nombreuses expériences en présence des médecins de cet établissement ; je les ai priés de se constituer en commission pour vérifier les faits annoncés dans mon ouvrage *de l'électricité considérée comme cause principale de l'action minérale des eaux sur l'organisme*. C'est le résultat de ces recherches que j'ai l'honneur de présenter.

Les membres de cette commission étaient MM. Vernière, médecin-inspecteur, *président*, Boudault, Richelot, Mascarel, Payot, Brochin, rédacteur en chef de la *Gazette des hôpitaux*, faisant fonction de secrétaire ; enfin M. Herpin de Metz, auteur de plusieurs ouvrages, et qui a bien voulu s'adjoindre à la commission.

Un programme a d'abord été discuté et rédigé dans un but essentiellement pratique ; les expériences ont duré trois jours. Elles ont démontré : 1° que les électrodes en platine mis dans l'eau commune contenue dans un vase en verre ou en porcelaine, ne recueillaient aucune trace d'électricité dynamique, et que l'aiguille du galvanomètre de Nobili restait immobile ; 2° que la

même expérience répétée avec de l'eau minérale déterminait à l'instant une déviation considérable de l'aiguille; 3^e la même eau minérale a été examinée de la même manière, à des époques plus ou moins éloignées du puisement à la source et à des degrés différents de température; ces recherches ont constaté que l'élévation de température augmente sensiblement les manifestations électriques; que celles-ci faiblissent, au contraire, à mesure qu'on s'éloigne de l'époque de l'émergence, phénomène qui s'explique naturellement par la diminution, puis par la cessation des actions chimiques. Une autre expérience a constaté que l'immersion d'une partie du corps seulement dans l'eau minérale suffit pour déterminer instantanément des phénomènes électriques que la déviation de l'aiguille rend manifestes: ce fait important explique l'excitation produite par les eaux minérales, excitation qui va quelquefois jusqu'au développement de la fièvre.

Cette propriété est commune à toutes les eaux minérales, mais à des degrés différents, selon l'activité des combinaisons chimiques; c'est cette action électrique qui, en relevant l'organisme affaibli, guérit les maladies en apparence fort différentes, mais qui dans la réalité, ne sont que l'expression d'un état morbide général.

Terminons en disant que plusieurs expériences ont été faites avec un électroscope à feuillets d'or, pour démontrer que l'électricité *statique* n'existe pas dans les eaux minérales, ce qui a été parfaitement constaté. Enfin les eaux minérales ont été coupées avec du lait ou du sirop; et il a été reconnu que ce mélange affaiblit sensiblement les propriétés actives des eaux minérales.

VIGLA.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER

**Sur la fabrication du bi-chlorure de mercure; par
M. R. WAGNER (1) — L'industrie contemporaine consomme,**

(1) Wagner. — *Jahresb. üb. Fortsch., der chem. Technol.* 1864, p. 304.

comme on sait, du sublimé corrosif sur une assez grande échelle soit dans la teinture et l'impression, soit dans la conservation du bois ou celle des préparations anatomiques, etc.

Malgré une si grande consommation, on manque toujours d'un procédé de fabrication suffisamment économique et plus salubre que ne l'est le procédé par sublimation. Ce que propose M. Wagner est basé sur le fait de la décomposition par l'acide chlorhydrique, du sulfate de mercure neutre ou basique (turbith minéral); il se produit de l'acide sulfurique libre ainsi que du bi-chlorure de mercure qui se sépare. (Le fait a été observé par M. Mohr.)

Il s'agit donc d'abord de se procurer du sulfate de mercure, ce qu'on réalise en chauffant le mercure avec de l'acide sulfurique (1). Le produit, chauffé avec de l'acide chlorhydrique donne de l'acide sulfurique libre, plus du bi-chlorure de mercure qui cristallise. Toutefois, les liquides retiennent de notables proportions de métal, l'auteur les fait servir à une nouvelle attaque de mercure, ou bien encore, il neutralise ces eaux acides par de la baryte ce qui donne un mélange de *blanc fixé* et d'oxyde de mercure qu'on n'a plus qu'à lessiver avec de l'acide chlorhydrique.

Un autre procédé de fabrication est fondé par M. Wagner, sur cette observation faite par Berzélius, de la solubilité de l'oxyde de mercure dans le chlorure de magnésium, en dissolution chaude. (55,5 parties de ClMg , peuvent ainsi dissoudre 108 parties d'oxyde de mercure pour donner 135,5 parties de bichlorure de mercure ainsi que de la magnésie).

Les dissolutions chloro-magnésiques provenant du traitement de la carnallite, ainsi que de celui des eaux mères d'après le procédé de M. Balard, pourraient donc être utilement employées dans la fabrication du sublimé corrosif surtout là où, comme pour la conservation des traverses pour chemin de fer, la présence d'un peu de chlorure de potassium est sans inconvénient.

(1) L'acide sulfureux qui se dégage à cette occasion peut être utilisé dans la production des hyposulfites, celle du proto-chlorure de mercure d'après le procédé Vogel modifié par M. Woehler (plus haut, t. XXVIII p. 207), en le dirigeant dans une dissolution alcoolique, chaude, de bi-chlorure de mercure.

Il faut ajouter que la décomposition du chlorure de magnésium s'effectue même quand celui-ci est combiné avec le chlorure de potassium. C'est même sur ce fait que M. Rose a basé son procédé de séparation de la magnésie d'avec les métaux alcalins (1).

Sur les produits de la décomposition des résines par la potasse fondante, par MM. HLASIWETZ ET BARTH (2).— Sur l'acide paraoxybenzoïque par M. SAYTZEFF (3).— Acide oxybenzoïque par M. FISCHER (4).— Le travail des deux premiers fait suite à ce qui a été dit plus haut, t. XLI p. 88 et t. XVI, p. 148, sur le galbanum et le gaiac. Les nouvelles recherches portent sur le benjoin, l'aloës et le sang-dragon; le tableau ci-dessous résumera les produits obtenus. Dans le nombre figure pour chacun des trois, l'acide paraoxybenzoïque $C^{14}H^6O^6$; précédemment obtenu par M. Saytzeff, en décomposant l'acide anisique par l'acide iodhydrique. C'est un acide cristallisant avec 2 équivalents d'eau, en tables rhomboïdales fusibles à $210^{\circ}C$, et se transformant à chaud, en acide carbonique et en acide phénique. Il est isomère avec l'acide *salicylique* et avec l'acide *oxybenzoïque* dont les prismes *rectangulaires* sont exempts d'eau de cristallisation; de plus, il fond à 200° et ne donne pas d'acide phénique. Enfin l'oxybenzoïque donne un sel de cadmium en verrues, tandis que le paraoxybenzoïque en donne un en gros rhomboèdres.

Il diffère de l'acide *salicylique* en ce que avec le sesqui-chlorure de fer, il ne donne qu'un précipité jaune brun au lieu d'une belle coloration violette; d'ailleurs, il n'en partage ni la forme cristalline ni le point de fusion, ni la solubilité. Cet acide

(1) Là où il y a du sulfure de mercure de disponible, on appliquerait peut-être avec succès la réaction signalée par M. Domeyko (ce journ., t. XXXIX, p. 231), consistant à convertir ce sulfure en bichlorure de mercure au moyen de l'acide chlorhydrique en présence de l'acide antimonique.

J. N.

(2) *Ann. chem. pharm.*, t. CXXX, p. 352 et t. CXXXIV, p. 267.

(3) *Ibid.*, t. CXXVII, p. 130.

(4) *Ibid.*, p. 144.

$C^{23}H^{12}O^{14} + 2H^1O$ peut être considéré comme formé des éléments du paraoxybenzoïque et du protocatéchuïque :



C'est un composé dans le genre de l'acide butyro-acétique ou du benzo-cinnamique, ce Journ., t. XXXIII, p. 351.

L'aloës surtout en fournit passablement. Avec 500 grammes on obtient facilement 34 grammes d'acide paraoxybenzoïque. Le produit de la fusion traité par l'eau est soumis à une première cristallisation contenant du benzoate, du paraoxybenzoate et un acide. On reprend par l'eau chaude et on précipite par l'acétate de plomb. Le précipité bien lavé est ensuite placé dans de l'eau chaude et décomposé par l'hydrogène sulfuré. Ce liquide filtré donne une cristallisation quelque peu colorée d'acide peroxybenzoïque; on le purifie en le traitant soit par de l'hydrate de cuivre soit par du carbonate de cadmium; le sel de cuivre surtout, cristallise promptement et rend ainsi la purification facile.

L'acide paraoxybenzoïque se présente en prismes raccourcis, appartenant à un système oblique. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout aisément dans l'eau chaude et mieux encore dans l'alcool et l'éther. Il décompose les carbonates, se volatilise en partie à chaud, perd son eau de cristallisation à 100° et s'effleurit dans l'eau chaude.

Il ne réduit pas l'oxyde de cuivre en présence des alcalis, mais se colore en brun par le sesqui-chlorure de fer; il ne précipite pas les dissolutions métalliques.

Ses sels sont cristallisables; les auteurs en ont examiné quelques-uns notamment celui de cadmium $C^{14}H^6CdO^8 + 3H^1O$ qui possède la même forme cristalline que le gypse (1).

(1) Les auteurs doutent de l'identité de cet acide avec le paraoxybenzoïque parce que le sel de cadmium de M. Saytzeff ne contient que deux équivalents d'eau et qu'il cristallise en rhomboédres. Cette raison n'est que spéculative et ne prouve qu'une chose, c'est que le paraoxybenzoate de cadmium peut affecter deux états d'hydratation ce qui entraîne forcément deux cristallisations différentes.

On verra, dans le tableau ci-dessous, que cet acide se trouve aussi parmi les produits de la décomposition du sang-dragon et de l'aloès. Or, en opérant avec ce dernier, l'acide para oxybenzoïque obtenu cristallise facilement. Les eaux mères, traitées par de l'acétate de plomb, donnent un précipité d'oxalate de plomb impur et un liquide contenant de l'*orcine* (1). On le traite par l'acide sulfhydrique; puis on réduit à consistance sirupeuse et on soumet à la distillation; il passe d'abord de l'acide acétique; on change de récipient et on obtient une huile qui ne tarde pas à se prendre en masse; celle-ci se dissout dans l'eau tiède en abandonnant des gouttelettes huileuses; on filtre la dissolution à travers des filtres mouillés, et on évapore au bain-marie; la bouillie de cristaux qui se forme est fortement exprimée puis soumise à une nouvelle cristallisation.

Le produit ne contient plus que des traces d'acide paraoxybenzoïque, pour l'éliminer, on sursature par du carbonate de soude et on agite avec de l'éther qui ne dissout que l'*orcine*.

Un kilogramme d'aloès fournit de 20 à 22 grammes d'*orcine*; celle-ci cristallise avec 2 équivalents d'eau. Nous avons fait voir au t. XLVI, p. 148, un homologue, la *résorcine*, obtenu avec du galbanum par les mêmes auteurs.

| | |
|----------------------------|------------------|
| <i>Orcine</i> | $C^{14} H^8 O^4$ |
| <i>Résorcine</i> | $C^{12} H^6 O^4$ |

Le tableau ci-joint résume les différents résultats obtenus avec les dites résines.

(1) Au sujet de l'*orcine* et de ses rapports avec les produits empyreumatiques tels que le phénol, V. *Compt. rend.*, t. LX, p. 920.

| GINE DE GAIAC | LE SANG-DRAGON | LE BENJOÏN |
|---|--|--|
| contient | contient | contient |
| de gairééniques $C_{10}H_{16}O_8$ | ses résines soluble dans l'éther $C_{10}H_{16}O_8$ (?), | les résines α , β , γ , de l'acide benzo-cinnamoyl $C_{14}H_{12}O_3$, de l'acide benzoïque, |
| à distillation sèche | donne à la distillation sèche | donne à la distillation sèche |
| gairéénine $C_{10}H_{16}O_8$ résote $C_{10}H_{16}O_8$, l'alcool $C_{10}H_{16}O_8$, l'acide $C_{10}H_{16}O_8$, | de méthylol $C_{10}H_{16}$, toluol $C_{10}H_{16}$, de l'acide benzoïque, | de l'acide benzoïque, de l'alcool phénolique $C_{10}H_{16}O$ |
| et le potasse | avec la potasse | avec le potasse |
| ces : acides proto-catéchoniques $C_{10}H_{16}O_8$, un acide non encore décom- posé et répondant à la for- | de l'acide paroxybenzoïque uni à de l'acide proto-caté- chonique, ces mêmes acides à l'état libre, de l'acide benzoïque, de la phloroglucine, (ce journal, t. XLI, p. 67.) | de l'acide paroxybenzoïque uni avec de l'acide proto- catéchonique, ces mêmes acides à l'état libre le composé $C_{10}H_{16}O_8$, de l'acide oxyphénique $C_{10}H_{16}O_8$, (ce journal, t. XXIX, p. 7) |

Sur le dosage de la magnésie; par M. WARRINGTON (1). — Les sels ammoniacaux préservent, comme on sait, la magnésie de la précipitation, lorsqu'on ajoute du carbonate d'ammoniaque; mais lorsqu'une dissolution magnésienne contient assez d'ammoniaque et de sel ammoniac pour ne pas se troubler à l'ébullition, il peut se précipiter de la magnésie lorsqu'on ajoute de l'eau; un excès de sel ammoniac est donc nécessaire pour parer à cette perturbation.

L'auteur a reconnu que les chlorures de potassium et de sodium peuvent, jusqu'à certain point, se comporter comme le sel ammoniac, et préserver partiellement la magnésie contre l'action de la potasse. Si néanmoins on emploie un grand excès de celle-ci, il peut arriver que les eaux mères ne retiennent plus que des traces de magnésie.

Préparation de l'arséniate de soude; par M. HIGGINS (2). — Le procédé usité pour la préparation de l'arséniate de soude, donne lieu à une émission de gaz plus ou moins arsénifères. M. Higgins évite cet inconvénient en faisant dissoudre l'acide arsénieux dans de la soude caustique et ajoutant ensuite de l'azotate de soude. On calcine au four à réverbère.

Les gaz qui se dégagent dans la cheminée sont exempts d'arsenic (3); ils ne contiennent plus que de l'ammoniaque et de la vapeur nitreuse.

Sur les moyens qui permettent de reconnaître la présence de petites quantités de benzine (4). — Ces moyens

(1) *Journ. Chem. Soc.*, t. III, janv. 1865.

(2) *Chem. Centralbl.*, 1865, p. 400.

(3) Le procédé de M. Girardin pour la préparation de l'acide arsenique est également exempt de cet inconvénient: il consiste à dissoudre de l'acide arsénieux dans de l'acide chlorhydrique jusqu'à saturation et ensuite de saturer avec du gaz chlore. On sépare l'acide chlorhydrique par distillation et on achève l'évaporation dans une capsule en porcelaine jusqu'à ce que le liquide ait acquis la consistance sirupeuse. V. aussi pl. haut t. XXX, p. 359, le procédé de M. E. Kopp.

(4) *Zeitschr. anal. Chem.*, t. VIII, p. 243.

sont connus; ils consistent à convertir l'hydrocarbure en aniline et celle-ci dans l'un des dérivés colorés si caractéristiques et si bien connus sous le nom de couleurs d'aniline. Comme tout le monde n'est pas familiarisé avec les manipulations nécessaires, nous rappellerons en peu de mots la marche qui a été récemment suivie par M. Scharlommer à l'occasion d'un travail dans lequel il se proposait de rechercher dans de l'huile minérale du Canada, la présence des hydro-carbures de la benzine et qui, avec celle-ci, consistent essentiellement dans le

| | | | |
|---------------------------|----------|------------------------------------|--|
| Benzole ou benzine. . . . | C^{12} | H^6 | |
| Toluol ou toluène. . . . | C^{14} | H^8 ou méthyle-benzine. . . . | $C^{12}H^8$ (C^2H^2) |
| Xylol ou xylène. | C^{16} | H^{10} ou diméthyle benzine. . . | $C^{12}H^{10}$ (C^2H^2) ² |
| Cumol ou cumène. . . . | C^{18} | H^{12} ou tri — — . . . | $C^{12}H^{12}$ (C^2H^2) ³ |
| Cymol ou cymène. . . . | C^{20} | H^{14} ou tetra — — . . . | $C^{12}H^{14}$ (C^2H^2) ⁴ |

On opère sur cette partie de l'huile minérale qui se volatilise à une température inférieure à 150° C. On attaque par l'acide azotique fumant ce qui donne, s'il y a lieu, de la nitrobenzine reconnaissable à son odeur d'amandes amères. Cette nitrobenzine est traitée par de la grenaille d'étain et de l'acide chlorhydrique d'où résulte de l'aniline qu'on isole, en distillant le produit avec de la potasse. Le liquide aqueux qui passe est surnagé d'aniline. Il faut très peu de cette dernière pour donner avec de l'hypochlorite de soude une belle couleur pourpre; de même il suffit d'une goutte de cet alcaloïde pour obtenir la belle couleur de la rosaniline, en chauffant avec un peu de bichlorure de mercure.

Sur la matière grasse contenue dans la laine; par M. ELSNER (1). — Ce travail de patience, entrepris sur la laine en général, et ayant pour objet d'étudier sa structure vue au microscope, ainsi que son action sur la lumière polarisée, nous fournit aussi des indications relatives à la quantité de matière grasse que diverses espèces de laine ont cédée au sulfure de carbone; ne pouvant transcrire les tableaux un peu trop étendus pour notre cadre, nous n'en donnerons qu'un résumé.

(1) *Polyt. Journ.*, t. CLXXVI, p. 317.

D'après l'examen fait par M. Elsner, des échantillons de laine de mérinos, lavée, de diverses tontes et de différents pays ont donné depuis 8,79 pour 100 de matière grasse jusqu'à 73 p. 100.

La variété Negretti de Rambouillet en a donné. . . 61,489 pour 100 (1)
Celle Gevrolles-Negretti: 52,17 —

Les laines en suint ont donné depuis (métis de Montevideo) 34 jusqu'à 85,64 p. 100 de matière grasse (Negretti de Silésie). Les laines peignées et lavées sont bien moins riches en matière grasse; celle-ci y varie depuis 2,47 p. 100 (Bessarabie) jusqu'à 32,63 (Lincolnshire).

sur l'esprit de savon; par M. VOGEL (2),—L'esprit de savon préparé par dissolution du savon dans de l'alcool prend parfois comme on sait, une consistance gélatineuse. M. Bjorklund remédie à cet inconvénient en employant non pas du savon tout formé mais bien du savon naissant. Pour cela il mêle de la potasse avec de l'huile et de l'alcool dans un ballon qu'on agite bien et qu'on porte à une température voisine de l'ébullition. La saponification se fait en peu de temps et on obtient ainsi, une dissolution limpide à laquelle on peut, impunément, incorporer la proportion d'eau prescrite. M. Vogel a vérifié cette expérience conformément à la prescription; il a pris :

| | |
|---|---------|
| Lessive de potasse de 1,333 de densité. | 20 gr. |
| Huile d'olives. | 40 — |
| Alcool de 0,841 de densité. | 120 — |
| Eau. | 120 cc. |

En chauffant modérément dans un ballon spacieux il a obtenu, en peu de temps, une dissolution limpide laquelle aban-

(1) Le bélier qui a fourni cette laine n'a livré qu'une tonte de 1920 gr. tandis que la tonte du bélier (2) s'est élevée à plus de 3 kil. A l'éleveur qui veut évidemment produire de la laine et non pas de la matière grasse, ces nombres apprennent que la *quantité* n'est pas tout ici et que le bélier qui produit le moins de laine en poids, est celui-là aussi qui en fournit le plus en réalité.

(2) *Neu. Repert. für Pharm.*, t. XIV, p. 173.

donnée sur l'acide sulfurique, a donné un savon parfaitement transparent.

Une condition indispensable au succès réside dans la densité de la lessive de potasse; elle doit être de 1,333.

Pareille dissolution de savon se recommande surtout pour l'essai hydrotimétrique des eaux potables, car elle ne s'altère pas à la longue comme le fait la dissolution normale de savon et ne forme pas ce dépôt qui compromet les résultats. Pour cela il faut prendre du liquide susdit 10 C.C, l'étendre de 100 C.C. d'eau distillée et de 100 C.C d'alcool. Pareille dissolution conserve invariablement son titre.

Sur l'huile de coton; par M. ADRIANI (1). — L'huile grasse qu'on extrait de la graine de coton pulvérisée en l'exprimant à une température de 75 à 80° C., est une huile siccative passablement chargée de matières étrangères mais qui est néanmoins employée à falsifier l'huile d'olives. Sa densité varie de 0,930 à 0,931. Traitée par un courant de vapeur d'eau à 100° et lavée avec de l'eau bouillante, elle acquiert une densité égale à 0,934, car elle a perdu une partie des matières étrangères qui la souillaient.

Elle possède une couleur verte qui est causée par une matière étrangère que l'alcool lui enlève. Ce liquide ne dissout pas cette huile parfaitement soluble dans l'éther, le sulfure de carbone et la benzine.

Son attitude à l'égard des réactifs est quelque peu troublée par les matières étrangères quelle contient. Avec l'acide sulfurique concentré elle donne une belle coloration pourpre. Un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique produit de l'acide sulfureux et une coloration rouge qui noircit peu à peu. L'acide azotique développe d'abord une coloration verte qui passe peu à peu au rouge; le mélange se solidifie au bout de vingt-quatre heures. Au contact de la potasse ou de la soude, l'huile se solidifie et change de couleur par l'exposition à l'air.

(1) *Polyt. Journ.*, t. CLXXVI, p. 233.

Elle se solidifie aussi en présence de l'eau de chaux en affectant une teinte brune (1). L'acide sulfureux, l'acétate de plomb et le bichlorure d'étain sont sans action; l'acide phosphorique n'agit qu'au bout de vingt-quatre heures, l'huile s'épaissit et devient verte.

Elle se fige à — 2 ou — 3°. C.

On la rectifie en la vaporisant d'abord comme il a été dit et en la traitant ensuite par une lessive de soude. Par le repos, le mélange se prend alors en trois couches; l'inférieure qui est noire se compose de la lessive alcaline, la moyenne est du savon, et la supérieure, l'huile à peu près pure. 100 parties d'huile vaporisée peuvent ainsi donner de 85 à 88 parties d'huile raffinée.

Procédé pour reconnaître la présence du bois dans la pâte à papier; par M. SCHAPRINGER (2). — Le papier destiné à la presse quotidienne, contient depuis quelque temps, en Allemagne du moins, une certaine proportion de pâte de bois, laquelle en diminue à la fois la qualité et la durée ainsi que le prix d'achat.

Comme on peut redouter les abus que cette pâte à papier moins chère, peut occasionner, il est bon d'avoir le moyen d'en reconnaître promptement la présence. Ce moyen consiste dans la coloration particulière que le sulfate d'aniline développe avec diverses essences forestières, notamment le pin, le hêtre, le tilleul, le peuplier, le bouleau, l'aune et l'érable. La partie ligneuse du chanvre et du lin, la paille de seigle et la fibre de

(1) J'ai reconnu qu'elle ne se solidifie pas en présence de la chaux hydratée en poudre même à une température voisine de 100°. Toutefois il se produit à cette occasion un composé blanc, contenant de la chaux lequel, soluble dans l'huile chaude, passe avec elle quand on filtre à chaud et se sépare ensuite par le refroidissement. Bien d'autres huiles sont dans ce cas, notamment l'huile obtenue par expression des pépins de noyaux de pêches. L'huile d'amandes douces ou amères ne possède cette propriété qu'autant qu'elle contient de cette huile, ce qui n'arrive que trop souvent.

L'huile de lin se comporte sous ce rapport comme l'huile de coton.

J. N.

(2) *Polyt. Notizbl.*, 1865, p. 167.

coco partagent quelque peu cette réaction quand on les emploie à l'état cru; mais le blanchiment leur enlève complètement ce caractère tandis qu'il ne peut rien sur la fibre du bois.

La couleur en question est jaune; le bois ne la cède ni à l'eau, ni aux acides faibles, ni même aux alcalis caustiques et carbonatés; seule, une action oxydante énergique peut en faire justice et encore n'est-ce qu'aux dépens de la fibre?

Une erreur ne pourrait donc être occasionnée que si le papier avait été confectionné avec de l'étoffe, des déchets de cordes ou de filets de pêche, mais alors il ne s'agira pas de papier à impression.

Les réactifs à employer consistent dans de l'aniline du commerce et de l'acide sulfurique étendu de cinq parties d'eau. On introduit deux gouttes d'aniline dans le tube éprouvette, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique faible puis de l'eau et on chauffe. Dans ce liquide on laisse tomber une lanière du papier à essayer. Pour peu que celui-ci contienne du bois, il prendra une belle coloration jaune-citron.

Observant à la loupe le papier ainsi coloré, on remarque que la couleur n'est pas répartie uniformément, elle ne porte en effet que sur la partie ligneuse et se détache ainsi, nettement, de la pâte de coton ou de chiffon laquelle conserve sa blancheur.

Cet essai chimique de la pâte à papier, ne doit pas exclure l'examen microscopique; mais outre que celui-ci exige un instrument assez puissant, il réclame en outre une habitude et un coup d'œil que ne possèdent guère que les micrographes exercés. Le procédé chimique par l'aniline permet donc de se passer de ces conditions moins accessibles en général.

Présence de la xanthine dans l'urine humaine; par M. DURR (1). — A propos de recherches entreprises dans le but d'examiner l'influence que des bains d'eaux minérales sulfureuses peuvent exercer sur l'organisme, M. Durr eut l'occasion de constater la présence accidentelle de la xanthine dans son urine et de confirmer ainsi un fait précédemment établi

(1) *Annal. Chem. und Pharm.*, t. CXXXIV, p. 46.

par M. Strecker. Le soufre de l'eau minérale a été pour si peu dans le phénomène, que l'auteur aime mieux attribuer celui-ci à un changement survenu dans les conditions atmosphériques.

Un bon réactif pour la xanthine est fourni par le bi-chlorure de mercure, lequel forme encore un précipité blanc dans une dissolution contenant une partie de xanthine sur 30,000 parties d'eau.

L'auteur a dosé les différents principes constituants de l'urine rendue avant et après le bain. Comme il n'est pas arrivé à des résultats bien nets nous nous bornerons à renvoyer au mémoire (1).

Nouveau réactif pour la chaux; par M. SONSTADT (2). — Ce réactif est le *tungstate de soude*. Il précipite la chaux sans agir sur la magnésie et sépare donc les deux bases avec une grande facilité, à la condition toutefois d'éviter un excès de tungstate de soude, le tungstate de chaux étant un peu soluble dans ce réactif. M. Sonstadt l'emploie dans la fabrication du magnésium, la présence de la chaux étant nuisible à la production de ce métal aujourd'hui si utile en photogénie ainsi qu'il a été établi, il y a quelques années, dans ce journal.

Cette propriété du tungstate de soude a, du reste, été signalée dès 1837 par M. Authon. La rareté du réactif a sans doute contribué à le faire tomber en oubli

Sur l'action thérapeutique des bromures de lithium, de zinc et de plomb; par M. GIBB. — Dans la dernière séance de l'association britannique pour l'avancement des sciences

(1) Les dosages de chlore lui ont même fourni des résultats assez discordants, mais qui s'expliquent par le procédé employé; savoir le titrage par l'azotate d'argent, titrage qui a pu être entaché d'erreur à la fois par les matières organiques contenues dans l'urine aussi bien que par les différents sels autres que les chlorures et qui comme les sulfates ou les phosphates, ne manquent pas dans cette sécrétion.

J. N.

(2) *Polyt. Notizbl.*, 1865, p. 161.

tenue à Bath, M. Gibb a fait part de ses observations relatives à l'action thérapeutique exercée par les susdits bromures. Le *bromure de lithium* est employé par lui dans le traitement de la goutte ainsi que dans celui des rhumatismes de la gorge et du cou. A petite dose, ce bromure agit comme un tonique légèrement stimulant et parfois comme un diurétique; on peut le combiner avantageusement, avec d'autres agents.

Le *bromure de zinc* répare le système nerveux altéré. Le *bromure de plomb* agit comme un calmant et un rafraîchissant dans certaines inflammations de la membrane muqueuse.

Pour la préparation de ces bromures, (V. plus haut, t. XLV, p. 111, pour le bromure de lithium et t. XXXIX, p. 426, pour le bromure de plomb) (1).

Révivification du noir animal; par M. BEANES (2). — On sait par M. Correnvinder que le pouvoir décolorant du noir animal est en rapport avec la quantité de chaux qu'il peut absorber, ce qui revient à dire que cet agent décolore d'autant moins bien que ses pores sont plus obstruées par la chaux. Partant de ce fait, M. Beanes révivifie le noir épuisé en l'exposant à un courant de gaz chlorhydrique, c'est que le noir animal *chaud* absorbe ce gaz avec une grande avidité en formant du chlorure de calcium. Après l'absorption on lui incorpore une certaine quantité de noir non encore traité que s'assimile l'excédant de gaz du produit saturé; on lave alors à l'eau ce qui ne demande que peu d'heures et on soumet à la calcination.

On assure que par cette opération le pouvoir décolorant du charbon est augmenté de 100 pour 100.

J. NICKLÈS.

(1) Quant au bromure de zinc, la combinaison éthérée mériterait d'être expérimentée. On la préparerait non pas avec du zinc, de l'éther et du brome comme il est dit *loc. cit.* p. 425, mais au moyen de l'oxyde de zinc, de l'éther et de l'acide bromhydrique, d'après le procédé général qui est décrit à la page 330 du volume précédent.

J. N.

(2) *Polyt. Journ.*, t. CLXXVI, p. 158.

Recherches chimiques sur la matière verte des feuilles;

Par M. E. FREMY.

La substance qui colore les feuilles en vert est certainement une des plus importantes de la végétation : elle est abondamment répandue dans tous les végétaux et paraît exercer de l'influence sur leur respiration ; elle se trouve engagée dans des corpuscules qui ne sont pas sans analogie avec les globules du sang des animaux.

Ce corps curieux, que l'on a nommé *chlorophylle*, est cependant à peine connu : sa composition n'a pas été déterminée ; nous ne savons pas encore s'il doit être considéré comme un principe immédiat ou comme un mélange de plusieurs corps différents ; et jusqu'à présent on n'a pas expliqué les changements de couleur que les différentes phases de la végétation et la nature des végétaux font éprouver à la chlorophylle.

Les recherches que j'ai entreprises déjà depuis quelques années sur la matière colorante des feuilles ont pour but de résoudre plusieurs de ces questions qui intéressent au même degré la chimie et la physiologie végétale.

Dans une première communication, j'ai fait connaître une expérience qui me paraît de nature à jeter un jour nouveau sur la constitution de la chlorophylle.

J'ai démontré que lorsqu'on soumet cette substance à la double action de l'acide chlorhydrique et de l'éther on la double en un corps jaune soluble dans l'éther, que j'ai nommé *phylloxanthine*, et en un autre corps qui se dissout dans l'acide chlorhydrique et le colore en bleu, que j'ai appelé *phyllocyanine*.

Il m'avait été impossible jusqu'à présent d'étudier ces deux corps, parce que leur purification présentait de grandes difficultés : la substance jaune soluble dans l'éther retenait toujours des corps gras que je n'étais pas parvenu à éliminer complètement ; quant à la substance qui colorait en bleu l'acide chlorhydrique, j'avais à redouter son altération par le réactif énergique qui la tenait en dissolution.

Tous mes efforts ont donc eu pour but de trouver des agents moins actifs que les précédents, pouvant dédoubler la chlorophylle sans altérer les produits qui dériveraient de cette réaction.

J'ai reconnu d'abord que tous les acides, même ceux qui sont peu énergiques, opèrent le dédoublement de la chlorophylle et la transforment en un mélange des deux principes que j'avais obtenus au moyen de la liqueur éthéro-chlorhydrique; mais la séparation de ces deux corps produits par les acides m'a présenté des difficultés que je n'ai pas encore pu surmonter.

La chlorophylle a été soumise ensuite à l'action de tissus qui pouvaient avoir des affinités capillaires différentes pour la phylloxanthine et la phyllocyanine. Dans ces conditions, la chlorophylle n'a pas éprouvé de dédoublement.

J'ai eu recours alors à la méthode des dissolvants, dont on doit la découverte à M. Chevreul et qui a rendu de si grands services à la science : des mélanges variables d'alcool et d'eau ont surtout été employés.

En traitant la chlorophylle brute par ces liquides différemment alcoolisés, j'ai obtenu quelquefois des dissolutions jaunes et des résidus dont la couleur verte tournait au vert bleuâtre; mais il m'a été impossible de pousser plus loin le dédoublement et de retirer ainsi de la chlorophylle, par la seule action des dissolvants, une substance jaune et un corps bleu.

C'est alors que j'ai soumis la chlorophylle à l'influence des différentes bases; cette action devait me donner des résultats fort intéressants que j'ai étudiés avec le plus grand soin.

Les bases me paraissent agir sur la chlorophylle de trois façons différentes :

1° Certaines bases hydratées terreuses, telles que la magnésie et surtout l'alumine, agitées avec une dissolution alcoolique de chlorophylle brute, forment de véritables *laques* en se combinant à la substance verte, laissent dans l'alcool une matière jaune peu abondante et surtout un corps gras qui accompagne toujours la chlorophylle dans sa dissolution alcoolique et qui rend sa purification si difficile.

L'alumine peut donc être employée pour purifier la chlorophylle, car la laque qu'elle forme avec la substance verte a peu de stabilité, elle est décomposée par l'alcool bouillant qui retient

alors de la chlorophylle débarrassée de corps gras et que l'on peut considérer comme sensiblement pure.

2° Les bases alcalines telles que la potasse ou la soude, mises en ébullition avec la chlorophylle, la dédoublent comme les acides, mais saponifient en même temps les corps gras qui l'accompagnent. On obtient ainsi un liquide savonneux de couleur verte, dans lequel on constate la présence des deux corps produits par la liqueur éthéro-chlorhydrique, mais dont il est difficile de retirer des principes immédiats purs.

3° Les bases alcalino-terreuses, telles que la chaux et surtout la baryte, agissent de la manière la plus remarquable sur la chlorophylle.

J'ai opéré soit sur de la chlorophylle encore contenue dans le tissu utriculaire des végétaux, soit sur celle qui était extraite par l'alcool, ou qui avait été retirée de la laque verte alumineuse.

La substance préparée par cette dernière méthode est celle qui a donné les résultats les plus nets.

Lorsqu'on fait bouillir pendant un temps suffisant de la chlorophylle avec de l'hydrate de baryte, on opère son dédoublement.

La phylloxanthine, qui est un corps neutre insoluble dans l'eau, se précipite avec un sel de baryte insoluble qui contient le second corps, que je nommerai dorénavant *acide phyllocyanique*, parce qu'il se combine à toutes les bases.

La chlorophylle, espèce particulière de corps gras coloré, éprouve donc par l'action des bases énergiques une sorte de saponification, dont la phylloxanthine, corps neutre jaune, serait la glycérine, et l'acide phyllocyanique serait l'acide gras coloré en vert bleuâtre.

Lorsque ce dédoublement est opéré, je reprends la masse par de l'alcool qui dissout la phylloxanthine et qui, par l'évaporation, la laisse cristalliser.

Le phyllocyanate de baryte est traité par l'acide sulfurique qui donne l'acide phyllocyanique soluble dans l'alcool ou l'éther.

On voit que par cette méthode j'obtiens à l'état de pureté les deux principes que je n'avais fait qu'entrevoir dans mon pre-

mier travail, en traitant la chlorophylle par la liqueur éthéro-chlorhydrique.

Je peux donc donner aujourd'hui les caractères des deux corps intéressants qui proviennent du dédoublement de la chlorophylle.

La phylloxantine est neutre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; elle peut cristalliser tantôt en lames jaunes, tantôt en prismes rougeâtres, qui par leur aspect rappellent le bichromate de potasse.

La phylloxanthine possède un pouvoir tinctorial considérable qui peut être comparé à celui de l'acide chromique.

Ce principe colorant diffère complètement de celui qui existe dans la plupart des fleurs jaunes; car il prend une magnifique teinte bleue par l'action de l'acide sulfurique concentré, tandis que dans les mêmes circonstances la substance jaune des fleurs se colore en rouge.

Quant à l'acide phyllocyanique, il est soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther en donnant à ces liquides une couleur olivâtre dont les reflets sont souvent bronzés rouges ou violets. Tous ses sels sont bruns ou verts; les sels alcalins sont seuls solubles dans l'eau.

Cet acide se dissout dans les acides sulfurique et chlorhydrique en produisant des liqueurs qui, suivant leur concentration, peuvent être vertes, rougeâtres, violacées, ou d'un très-beau bleu. Elles éprouvent dans leur teinte des variations qui rappellent celles du caméléon minéral; un excès d'eau les décompose, en précipitant l'acide phyllocyanique.

Voici donc un acide retiré de la chlorophylle, et qui par l'action de certains réactifs peut prendre des colorations vertes, violettes ou bleues.

C'est là le fait important qui me paraît dominer ce travail, et qui pourra servir à expliquer les différentes teintes qu'offre la chlorophylle dans la végétation.

En présence des résultats que je viens de faire connaître et qui prouvent qu'on peut produire, avec la chlorophylle, une substance jaune et un autre corps qui devient bleu par l'action des réactifs, faut-il admettre que la chlorophylle est un simple

mélange d'une substance bleue et d'un corps jaune? Je ne le pense pas.

Pour moi, la chlorophylle est un principe immédiat vert, d'une excessive mobilité, qui sous l'influence de plusieurs réactifs, et probablement par l'action de la végétation, éprouve les modifications que j'ai décrites en produisant des corps différemment colorés.

Lorsque je publierai, dans une prochaine communication, la composition des substances dont je viens de donner la préparation, j'aurai à rechercher si la chlorophylle, en se dédoublant, ne produit pas encore d'autres dérivés,

Tels sont les faits nouveaux, relatifs à la chlorophylle, que je voulais faire connaître à l'Académie. Ils me paraissent de nature à augmenter encore l'intérêt qui s'attache à la curieuse substance qui dans les végétaux, par le rôle qu'elle joue dans la respiration végétale, correspond en quelque sorte à la matière colorante du sang des animaux. Le but de cette communication a été de démontrer que dans un grand nombre de circonstances, par l'action des acides comme par celle des bases, la chlorophylle éprouve une sorte de saponification; elle se dédouble en un corps jaune qui est neutre et cristallisable et en un autre corps qui prend les teintes les plus variées par l'action des réactifs et qui est un véritable acide.

En terminant, l'Académie me permettra de lui dire qu'il est à ma connaissance qu'un jeune chimiste fort distingué, M. Victor Jodin, étudie depuis longtemps les corps que j'ai produits dans mon premier Mémoire en traitant la chlorophylle par le liquide éthéro-chlorhydrique. Les résultats qu'il a obtenus et que je connais ont un intérêt que je désire constater ici, pour lui faire prendre date et lui laisser tout le temps de compléter son travail.

Sur la chaleur animale;

PAR M. BERTHELOT.

La vie a été comparée à une flamme, dès les temps les plus anciens; mais c'était là une métaphore poétique jusqu'au jour

où Lavoisier reconnut que les animaux absorbent de l'oxygène et rejettent de l'acide carbonique par le fait de la respiration.

Il chercha dans ce double phénomène l'origine de la chaleur animale, c'est-à-dire de cette production continuelle de chaleur qui maintient à une température presque invariable, le corps de l'homme et des animaux supérieurs. Lavoisier assimila la production de la chaleur animale à celle qui résulte de la combustion directe du charbon et de l'oxygène.

Cette opinion a servi de point de départ à un grand nombre de travaux et d'expériences, depuis la fin du XVIII^e siècle. Je n'ai pas l'intention de les rappeler ici, et je me bornerai à renvoyer au livre classique que M. Gavarret a publié sur la chaleur animale. Mais depuis quelques années les théories des physiciens et des chimistes sur la chaleur ont éprouvé des changements considérables.

On a établi des relations directes d'équivalence entre le travail mécanique et les effets produits par la chaleur. Ces derniers effets eux-mêmes doivent être regardés aujourd'hui comme la représentation du travail moléculaire effectué par les affinités chimiques.

J'ai poursuivi l'application de ces idées à la formation synthétique et aux métamorphoses des composés organiques; et je suis arrivé à des résultats nouveaux que j'ai développés depuis un an dans plusieurs mémoires présentés à l'Académie des sciences et surtout dans les leçons que j'ai professées au collège de France (1).

Dans la communication que j'ai l'honneur de faire aujourd'hui à la Société, je me propose d'appliquer les mêmes idées et les mêmes déductions à la question de la chaleur animale et de montrer comment elle me paraît devoir être envisagée, dans l'état présent de la science.

Établissons d'abord les données fondamentales du problème, indépendamment de toute hypothèse, et en nous bornant à des notions positives et expérimentales.

Les animaux sont le siège d'un grand nombre de phénomènes

(1) En cours de publication dans la *Revue des cours scientifiques*, Paris, Germer-Baillière.

chimiques. Ils absorbent continuellement de l'oxygène, ils consomment des aliments; d'autre part, ils rejettent au dehors de l'acide carbonique et divers produits excrémentitiels : de tels effets représentent les deux termes extrêmes et opposés de toute une série de métamorphoses chimiques, accomplies dans les tissus des animaux, en partie aux dépens des matières ingérées, en partie aux dépens des tissus animaux eux-mêmes. Or les métamorphoses chimiques répondent en général à des effets calorifiques qui en sont la conséquence.

Il s'agit de chercher quelle peut être la relation entre la chaleur produite par un animal et celle qui résulterait des réactions chimiques effectuées dans ses organes et dans ses tissus.

Les deux quantités sont-elles égales? dans ce dernier cas, quelles peuvent être les causes des différences observées, et comment les causes peuvent-elles être discutées par la méthode expérimentale?

Voilà ce qu'il s'agit d'examiner.

Quatre données essentielles dominent la question, savoir :

1° La comparaison entre *l'état initial* d'un animal, au commencement d'une période quelconque de son existence, et son *état final*, à la fin de la même période.

2° L'étude des *travaux extérieurs* qui peuvent être accomplis par l'animal.

3° L'étude individuelle des métamorphoses chimiques qui s'effectuent réellement dans les tissus de l'animal, et spécialement des phénomènes *d'oxydation*; cette dernière étant envisagée relativement aux principes définis dans l'animal, et non relativement aux éléments, comme on l'a fait presque toujours. Je traiterai également à ce propos les productions d'eau et d'acide carbonique par *dédoublément* sans l'intervention de l'oxygène libre, et les *oxydations incomplètes*.

4° L'étude des réactions d'hydratation, effectuées dans l'animal, en vertu de la fixation ou de la disparition d'une certaine quantité d'eau, lesquelles peuvent donner lieu à des phénomènes calorifiques notables, quoique négligés jusqu'à présent.

Examinons ces quatre ordres des données fondamentales.

1° *État initial et État final.*

Étant donné une série de transformations chimiques, opérées sur divers corps simples ou composés, lesquels n'éprouvent ou ne transmettent aucune action extérieure, la chaleur, dégagée dans cette série de transformations dépend conséquemment de l'état initial et de l'état final. C'est le théorème fondamental de la thermo-chimie.

Pour en faire l'application à la chaleur animale, il semble donc qu'il faudrait connaître précisément quelles sont la nature et la proportion des principes immédiats qui constituent le corps des animaux, au commencement et à la fin d'une période quelconque de leur existence. Mais cette connaissance est presque impossible à acquérir, surtout quand on envisage un animal vivant. On y supplée en admettant que l'état initial est identique à l'état final : en d'autres termes, on mesure la chaleur produite par un animal durant une certaine période de son existence et on admet qu'à la fin de cette période, il se retrouve précisément dans les mêmes conditions et avec la même composition chimique qu'au commencement.

Lavoisier, le premier, remarque expressément que l'animal doit posséder à la fin de l'expérience, la même température qu'au début, et se trouver placé dans des circonstances qui n'altèrent sensiblement ni son sang ni ses humeurs. La même condition se retrouve dans ce que M. Boussingault appelle la *ration d'entretien*, ration telle que les aliments et l'oxygène introduits dans le corps s'éliminent complètement sous forme d'acide carbonique et de produits excrémentitiels.

Si l'on admet que cette condition est réalisée, la chaleur développée par les réactions chimiques pourra être calculée en comparant la nature et le poids des aliments et de l'oxygène ingérés, avec la nature et la proportion des produits éliminés; on rapproche ensuite cette quantité de chaleur de celle que l'animal a réellement produite.

Mais, il faut le dire, dans les expériences relatives à la chaleur animale, cette identité de l'état initial avec l'état final de l'animal a été supposée, faute de pouvoir la démontrer. Dans une expérience de quelques heures, et en opérant sur un animal

enfermé, privé d'exercice et jusqu'à un certain point de lumière, mis en rapport avec un air plus ou moins varié, en un mot placé dans des conditions physiologiques anormales, il est peu vraisemblable que l'état chimique de l'animal n'éprouve aucun changement ; il faudrait évidemment prendre des périodes plus longues, telles que vingt-quatre heures au moins, opérer dans des conditions physiologiques meilleures, et vérifier par des essais au moins grossiers la réalité de la supposition.

Pour qu'il fut permis de négliger les changements chimiques survenus dans un animal, dans la détermination de la chaleur produite par les réactions, on pourrait encore opérer sur un animal adulte, pendant une période assez longue pour que les quantités totales de chaleur dégagées fussent très-grandes, relativement aux différences dues aux variations inconnues de composition chimique de l'animal. Il est très-douteux que cette condition puisse être remplie dans une expérience de quelques heures ; il faudrait une période de plusieurs semaines, peut-être de plusieurs mois, en opérant sur un animal bien portant, pour autoriser cette hypothèse.

2° Travaux extérieurs.

Une condition nouvelle a été introduite dans la question de la chaleur animale depuis quelques années : c'est la nécessité de tenir compte des travaux extérieurs qui peuvent être accomplis par un animal. Le travail moléculaire développé par les affinités chimiques ne se dépense pas seulement sous forme de chaleur ; mais une partie se retrouve nécessairement dans les travaux extérieurs accomplis par l'animal. Alors même qu'il paraît immobile, l'appel continu de l'air extérieur dans ses poumons et l'expulsion incessante de ce même air, après qu'il a servi à la respiration, représentent un travail notable effectué par ses membres. D'ailleurs un animal, maintenu immobile dans un appareil, se trouve dans des conditions physiologiques anormales : en général dans ces conditions, les réactions chimiques exécutées dans ses tissus, tendent à se ralentir et probablement à changer de nature.

Au contraire, les réactions chimiques s'activent dans un ani-

mal en mouvement : nous savons aujourd'hui que la contraction musculaire est accompagnée par la disparition de l'oxygène dissous dans le sang et par l'apparition d'une plus grande quantité d'acide carbonique. Déjà Lavoisier avait observé qu'un homme qui travaille absorbe plus d'oxygène et produit plus d'acide carbonique. Dès que les travaux extérieurs accomplis par l'animal deviennent un peu considérables, les réactions chimiques, sous l'influence de certaines conditions physiologiques déterminées par le système nerveux, deviennent assez actives non-seulement pour suffire à l'entretien de la température normale et au travail extérieur, mais encore pour produire un excès de chaleur qui vient élever la température de l'animal.

Je n'insisterai pas d'avantage sur cette question du travail extérieur : il me suffit d'avoir montré qu'elle doit entrer en ligne, toutes les fois que l'on veut comparer la chaleur produite par un animal avec celle qui résulterait des réactions chimiques accomplies dans ses tissus.

J'arrive à l'étude des dites réactions.

3° Oxydations et dédoublements.

En général on a envisagé les réactions produites dans le corps des animaux et capables de produire de la chaleur, comme des oxydations.

En comparant l'oxygène absorbé avec l'acide carbonique éliminé, on en déduit, à l'exemple de Lavoisier, le poids du carbone brûlé, (équivalent à l'acide carbonique) et celui de l'hydrogène brûlé, (équivalent à l'excès d'oxygène); on calcule alors la chaleur produite, en supposant que la production de l'acide carbonique, et celle de l'eau dégagent la même quantité de chaleur que si elles avaient eu lieu au moyen du carbone de l'hydrogène et de l'oxygène libre. — On a trouvé ainsi (1) une quantité de chaleur égale aux neuf dixièmes environ de la chaleur, réellement cédée par l'animal au calorimètre dans les expériences; résultat suffisant pour montrer que la chaleur animale dépend des réactions chimiques effectuées dans les tissus, mais

(1) *De la chaleur produite par les êtres vivants*, par Gavarret, p. 221, 1855.

qui ne peut pas être regardé comme la démonstration d'une rigoureuse équivalence. D'ailleurs l'écart deviendrait plus grand si l'on tenait compte des travaux extérieurs.

Je me propose d'examiner de plus près les bases de ce calcul. Il part d'une hypothèse inexacte.

En effet, les animaux ne brûlent pas du carbone libre et de l'hydrogène libre; mais ils introduisent dans leur corps des aliments, c'est-à-dire des principes organiques très-divers, très-complexes, et dans lesquels l'état de combinaison des éléments est déjà très-avancé. D'autre part, les animaux rejettent continuellement au dehors, non-seulement de l'acide carbonique, mais encore de l'eau, de l'urée, et d'autres produits excrémentitiels également très-complexes.

Dès lors il faudrait tenir compte, pour calculer la chaleur animale, de l'état réel des corps introduits et des corps rejetés : c'est la relation chimique entre ces deux ordres de principes qui détermine la quantité de chaleur produite (en supposant d'ailleurs l'état final et l'état initial de l'animal identiques).

Or, 1° l'oxygène n'agit pas ici sur du carbone libre, et, d'autre part, le carbone, suivant les combinaisons dans lesquelles il est engagé, dégage des quantités de chaleur variables ;

2° L'hydrogène brûlé dans l'organisme par l'oxygène extérieur, dégage une quantité de chaleur qui varie suivant la combinaison que l'on considère ;

3° L'acide carbonique produit aux dépens du carbone et de l'oxygène des principes organiques, peut répondre à un dégagement de chaleur, indépendamment de l'oxygène extérieur; il en est de même de l'eau produite aux dépens de l'hydrogène et de l'oxygène de ces mêmes principes. Cette dernière source de chaleur a été jusqu'ici formellement méconnue (1).

Précisons ces idées par quelques exemples :

Nous allons chercher combien de chaleur dégage :

1° Une même quantité d'oxygène, en s'unissant à divers composés organiques définis ;

2° Une même quantité d'acide carbonique développée ;

(1) Voir l'ouvrage cité plus haut, p. 280.

- 3° Une même quantité d'eau produite;
 4° La production d'un volume d'acide carbonique égal au volume de l'oxygène absorbé.

I. — *Fixation de l'oxygène.*

On doit distinguer les *oxydations complètes*, qui fournissent uniquement de l'eau et de l'acide carbonique, et les *oxydations incomplètes*.

Oxydations complètes. — 2 équivalents d'oxygène, O^2 , combinés avec le carbone $\frac{1}{2} C^2$, pour former

| | |
|--|------------------|
| l'acide carbonique dégagent. | 47,000 calories. |
| Avec l'oxyde de carbone, $C^2 O^2$, pour former l'acide carbonique. | 69,000 — |
| L'hydrogène, H^2 , pour former l'eau. . . . | 69,000 — |
| L'acide formique, $C^2 H^2 O^4 (H^2 O^2; C^2 O^4)$. . | 96,000 — |
| L'acide oxalique, $C^2 H^2 O^8$ (id.). . | 54,000 — |
| L'alcool, $\frac{1}{2} C^2 H^6 O^2$ (id.). . | 53,000 — |
| L'acide stéarique et les acides gras en général, environ. | 53,000 — |

On voit que l'oxydation complète d'un composé organique, par une même quantité d'oxygène, peut fournir jusqu'au double de la chaleur de combustion du carbone.

En général elle fournit un nombre voisin de 50 à 55,000, c'est-à-dire notablement plus élevé que 47,000, à cause de la combustion de l'hydrogène. Au contraire, ce nombre est le même pour certains corps très-oxygénés, tels que l'acide oxalique, et pour des corps très-riches en carbone et en hydrogène, tels que les corps gras.

Oxydations incomplètes. — Examinons maintenant les oxydations incomplètes, c'est-à-dire celles qui n'aboutissent pas à l'eau et à l'acide carbonique.

2 équivalents d'oxygène fixés sur le carbone C^2 , pour former l'oxyde de carbone $C^2 O^2$, dégagent. 25,000 calories.

Sur le gaz des marais $C^2 H^4$ pour former de l'alcool méthylique, dégagent. 40,000 —

Dans cette réaction, il n'y a point formation d'eau.

| | | |
|---|----------|------------------|
| Sur le gaz des marais, $\frac{C^2H^4}{3}$, pour former l'acide formique (avec production d'eau). | dégagent | 38,000 calories. |
| Sur l'alcool, pour former l'aldéhyde $C^4H^4O^2$, environ. | — | 55,000 — |
| Sur l'aldéhyde $C^4H^4O^2$, pour former l'acide acétique $C^4H^4O^4$ (sans formation d'eau). | — | 55,000 — |
| Sur l'alcool $\frac{C^4H^6O^2}{5}$, pour former l'acide oxalique $C^4H^2O^8$, (avec formation d'eau). | — | 53,000 — |

Citons encore, comme l'exemple jusqu'ici unique en chimie organique, d'une oxydation accompagnée par une absorption de chaleur, la combinaison du carbone avec l'oxygène, en présence de l'eau, pour constituer l'acide formique $C^1 + O^2 + H^2 O^2 = C^1H^2O^4$; elle semble répondre à une absorption de 2,000 calories.

Voici une relation très-importante :

Lorsqu'on oxyde des corps homologues de plus en plus condensés, les quantités de chaleur dégagées au début de l'oxydation par les mêmes quantités d'oxygène fixées, sont d'autant plus considérables que l'équivalent est plus élevé. En effet :

| | | | |
|------------------------|-------------------------|--------|-------------------|
| Alcool méthylique. . . | $C^2H^4O^2 + O^4$ | dégage | $2 \times 37,000$ |
| — ordinaire. . . . | $C^4H^6O^2 + O^4$ | — | $2 \times 53,000$ |
| — amylique. . . . | $C^{10}H^{12}O^2 + O^4$ | — | $2 \times 65,000$ |
| — éthallique. . . . | $C^{32}H^{34}O^2 + O^4$ | — | $2 \times 90,000$ |

Ainsi une même quantité d'oxygène, en se fixant sur des corps tels que les alcools, pour les transformer en acides correspondants, dégage des quantités de chaleur qui varient dans des limites fort étendues, savoir 37 et 90,000.

Le dernier chiffre qui répond à l'oxydation d'un corps gras véritable, est presque double de celui qui répond au carbone libre. C'est là un fait fort intéressant, en raison de la présence des corps gras dans l'économie.

Ceci ne s'applique d'ailleurs qu'à la fixation des premiers équivalents d'oxygène, lesquels ne changent pas le nombre des équivalents de carbone, contenus dans un équivalent du composé résultant.

L'exemple de l'alcool ordinaire et du gaz des marais semble indiquer que la même relation subsiste tant que le nombre d'équivalents de carbone ne diminue pas dans le composé produit par oxydation. En effet la formation

| | |
|----------------------------------|-----------------|
| De l'aldéhyde. | $C^4 H^6 O^2$ |
| Celle de l'acide acétique. . . . | $C^4 H^4 O^4$ |
| — oxalique. . . . | $C^2 H^2 O^4$ |
| Au moyen de l'alcool. | $C^4 H^6 O^2$, |

dégagent à peu près la même quantité de chaleur pour un même poids d'oxygène consommé.

| | |
|--|---------------|
| De même la formation de l'alcool méthylique. . | $C^2 H^4 O^2$ |
| et de l'acide formique. | $C^2 H^2 O^4$ |
| par l'oxydation du gaz des marais. . . | $C^2 H^4$. |

La production ou la non-production de l'eau libre paraît exercer peu d'influence sur ces résultats.

Il en serait autrement s'il y avait combustion complète du carbone, c'est-à-dire transformation totale du composé en eau et acide carbonique. Dans cette circonstance, les acides gras dégagent à peu près les mêmes quantités de chaleur que les autres acides de la même série pour une même quantité d'oxygène fixé (1).

| | | | |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------|----------|
| Ainsi l'acide acétique. | $\frac{C^4 H^4 O^4}{4}$ | en fixant O^2 dégage | 55,000 |
| l'acide butyrique. | $C^8 H^8 O^4$ | » | — 50,000 |
| — valérianique. | $C^{10} H^{10} O^4$ | » | — 50,500 |
| — margarique. | $C^{32} H^{32} O^4$ | » | — 52,000 |
| — stéarique. | $C^{36} H^{36} O^4$ | » | — 53,000 |

Tous ces nombres s'éloignent peu de 52,000, qui répond à

$$\frac{C^2 H^2 + O^4}{3} :$$

On voit que pour une même quantité d'oxygène fixé, et dans une oxydation totale, les acides gras ne produisent pas plus de chaleur que les autres acides, contrairement à ce qui paraît arriver lors de leur oxydation commençante.

Nous examinerons plus loin, en parlant de l'acide carbonique, la chaleur dégagée par les oxydations qui transforment une

(1) L'acide formique fixant O^2 fait exception et dégage 96,000.

partie du carbone d'un principe organique en acide carbonique, sans cependant le brûler complètement.

Tout ceci s'applique aux oxydations effectuées par l'*oxygène libre*; mais il est intéressant de parler également des oxydations effectuées par l'*oxygène déjà combiné*.

Indiquons d'abord un théorème général de thermochimie, lequel s'applique aux oxydations effectuées par intermédiaire c'est-à-dire au cas où un corps déjà oxydé cède son oxygène à un autre composé, circonstance qui paraît se présenter réellement dans les êtres vivants.

Si un corps A, tel que l'oxygène, dégage de la chaleur en s'unissant avec un autre corps B et si le composé AB cède le corps A à un troisième composé C, pour former le composé AC, la chaleur dégagée dans la dernière réaction sera moindre que celle qui résulterait de l'union directe du corps A avec C : la différence est égale à la chaleur dégagée dans la combinaison AB.

Ainsi, par exemple, le bioxyde d'azote en s'unissant à 3 équivalents d'oxygène, en présence d'une grande quantité d'eau pour former l'acide azotique



dégage 20,600 calories.

Si maintenant on oxyde un corps quelconque, d'une part par l'oxygène libre, d'autre part par l'oxygène de l'acide azotique, de façon à reproduire le bioxyde d'azote, la quantité de chaleur dégagée dans le premier cas sera supérieure de 20,600 calories à celle qui est dégagée dans le second, soit pour $\text{O} = 8$ grammes, 6,900 calories.

Au contraire, les oxydations par l'acide azoteux AzO^3HO , avec régénération de bioxyde d'azote, dégagent 6,600 calories de plus que les oxydations par l'oxygène libre ($\text{O} = 8$ grammes), parce que la formation de l'acide azoteux par le bioxyde d'azote absorbe précisément cette quantité de chaleur.

Ce contraste répond à l'inégale facilité d'oxydation par l'acide azotique et par l'acide azoteux; si ce dernier oxyde perd facilement, c'est sans doute parce qu'il est moins stable, étant formé avec absorption de chaleur.

Les oxydations par l'oxygène condensé à l'avance sur la mousse de platine dégagent moins de chaleur que si elles étaient produites par l'oxygène libre. Mais la quantité de chaleur sera la même si l'oxygène se condense au moment même de la réaction, et avec formation d'un produit liquide.

L'oxydation par l'acide hypochloreux en présence de l'eau dégage pour $O=8$ grammes, 19,000 calories de moins que l'oxydation par l'oxygène libre; tandis que l'oxydation par l'acide chlorique, en présence de l'eau, dégage 3,300 calories de plus.

L'oxydation par l'acide sulfurique concentré, avec production d'acide sulfureux gazeux, dégage pour $O=8$ grammes, 24,000 calories de moins que si l'oxygène était libre.

L'oxydation par le nitrate d'argent dissous dans l'eau, avec production d'acide nitrique étendu et d'argent, dégage environ 8,000 calories de moins que si l'oxygène était libre, etc., etc.

L'oxydation par l'hydrate de potasse donne lieu à des effets plus remarquables encore. Soit en effet l'oxydation directe de l'alcool liquide avec production d'acide acétique par l'oxygène libre :



Elle répond à un dégagement de 111,000 calories. Or la transformation de l'alcool en acétate de potasse et hydrogène par l'hydrate de potasse



répond, d'après le calcul, à un phénomène calorifique à peine marqué et qui semble être une absorption de chaleur.

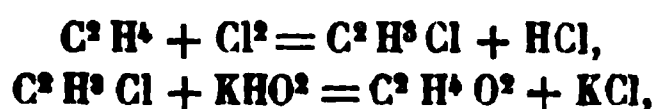
De même, les réductions par l'acide iodhydrique, si fréquentes en chimie organique, dégagent moins de chaleur que si elles étaient effectuées par l'hydrogène libre. La différence est de 14,000 calories par équivalent d'hydrogène, en opérant avec l'acide iodhydrique dissous (1).

(1) Avec l'acide gazeux il en serait autrement, car la formation de ce corps à 200° , c'est-à-dire avec les éléments gazeux, répond à un phénomène calorifique sensiblement nul. A 0° elle répond à une *absorption* de 4,400 calories.

D'où il suit que la réduction opérée par cet acide gazeux à 0° dégagera plus de chaleur qu'une réduction opérée par l'hydrogène libre.

La transformation de l'ammoniaque en acide azotique et eau dégage moins de chaleur que celle de l'azote et de l'hydrogène correspondants en acide azotique et eau.

De même encore, dans la transformation du gaz des marais en alcool méthylique par l'intermédiaire du formène chloré,



la chaleur dégagée par le fait de la formation de l'acide chlorhydrique et du chlorure de potassium est moindre de 29,000 calories que celle qui se produirait si les deux corps prenaient naissance dans la réaction directe du chlore, de l'hydrogène et de la potasse.

Un dernier exemple : la production du formiate de potasse au moyen de l'oxyde de carbone et de la potasse dissoute dans l'eau répond à une absorption de 82,000 calories environ ; au moyen du carbonate dissous, 94,000 ; au moyen du bicarbonate dissous, 97,000. Les trois réactions ont lieu directement, comme je l'ai vérifié, et dès la température ordinaire, quoique avec une grande lenteur. Mais la première dure moins longtemps que la seconde et surtout que la troisième.

Toutes ces relations numériques sont trop faciles à apercevoir pour qu'il soit nécessaire d'en donner la démonstration ; il est facile aussi de comprendre l'importance de leurs applications à la chimie animale.

II. — *Formation de l'acide carbonique.*

A quoi répond la formation d'un équivalent d'acide carbonique $\text{C}^2\text{O}^4=44$ grammes ?

Trois cas doivent être distingués, selon que cet acide résulte d'un dédoublement ou d'une oxydation complète, ou d'une oxydation incomplète.

Dédoublement. — On a admis, en général, que le carbone et l'oxygène fournis par des composés organiques tout formés ne produisent pas de phénomènes calorifiques sensibles en donnant lieu à l'acide carbonique. Cette conclusion est vraie pour

certaines corps, tels que l'acide acétique, dont la décomposition en acide carbonique et gaz des marais



ne donne lieu à aucun effet calorifique tranché; mais elle est inexacte dans la plupart des cas, comme on pouvait le prévoir d'après les développements précédents.

Tantôt la production de l'acide carbonique répond à un dégagement de chaleur. Ainsi, dans la fermentation, le sucre de raisin dégage environ 35,000 calories pour C^2O^4 formé



L'acide formique, se dédoublant en acide carbonique et hydrogène



dégage 27,000 calories.

Au contraire, l'acide oxalique, en se décomposant en acide carbonique et hydrogène



absorberait $\frac{15,000}{2}$ calories pour C^2O^4 ,

et l'acide valérianique 18,000 calories



Ainsi la formation de l'acide carbonique par dédoublement peut répondre soit à une absorption, soit à un dégagement de chaleur.

Il n'est donc pas permis de raisonner sur la chaleur qui répond à cette formation, lorsqu'elle a lieu par dédoublement, sans en connaître l'origine.

Je ferai encore observer que le contraste entre les résultats fournis par les trois acides formique, acétique, valérique, lesquels appartiennent cependant à une même série homologue, s'oppose à ce que l'on regarde de pareilles formations d'acide carbonique comme dues nécessairement à une combustion interne.

La formation de l'acide carbonique par oxydation répond toujours à un dégagement de chaleur. Distinguons les phénomènes relatifs à une oxydation complète et à une oxydation partielle

Oxydation complète. — Voici divers chiffres, relatifs à la formation de 44 grammes = C^2O^4 d'acide carbonique, par une oxydation complète :

| | | | |
|------------------------|----------------------------|--------|------------------|
| Carbone libre. | $C^2 + O^4$ | dégage | 94,000 calories. |
| Oxyde de carbone. . . | $C^2O^2 + O^2$ | — | 69,000 — |
| Acide formique. . . . | $C^2H^2O^4 (C^2O^4)$ | — | 96,000 — |
| Gaz des marais. . . . | $C^2H^4 (C^2O^4)$ | — | 210,000 — |
| Gaz oléfiant. | $\frac{C^4H^4}{2}$ | — | 160,000 — |
| Cyanogène. | $\frac{C^4Az^2}{2} C^2O^4$ | — | 135,000 — |

On voit que la production d'une même quantité d'acide carbonique par oxydation, donne des quantités de chaleur qui varient de 69 à 210,000, c'est-à-dire de 1 à 3.

Ces variations dépendent, dans la plupart des cas, de la quantité d'oxygène consommée, laquelle varie, selon que l'on s'adresse à un corps déjà oxydé (oxyde de carbone, $C^2O^2 + O^2$), à un corps exempt d'oxygène ($C^2 + O^4$), ou enfin à un corps hydrocarboné (gaz oléfiant, O^6 ; gaz des marais, O^8 ; etc., etc).

Mais la quantité de chaleur développée peut être aussi fort différente pour une même quantité d'oxygène consommée, une même quantité d'acide carbonique étant produite, comme le prouvent la combustion de l'oxyde de carbone (69,000) comparée à celle de l'acide formique (96,000), et celle du carbone (94,000) comparée à celle du cyanogène (135,000). Nous reviendrons sur ce point.

Il est intéressant de comparer la chaleur produite par l'oxydation des acides gras, lors de la formation d'une même quantité d'acide carbonique :

| | | | |
|---------------------|------------------------------|----------|---------|
| Acide formique. . . | $C^2H^2O^4$ | C^2O^4 | 96,000 |
| — acétique. . . | $\frac{C^4H^4O^4}{2}$ | C^2O^4 | 105,000 |
| — butyrique. . . | $\frac{C^8H^8O^4}{4}$ | C^2O^4 | 124,000 |
| — valérique. . . | $\frac{C^{10}H^{10}O^4}{5}$ | C^2O^4 | 131,000 |
| — margarique.. | $\frac{C^{17}H^{17}O^4}{16}$ | C^2O^4 | 149,000 |
| — stéarique. . . | $\frac{C^{26}H^{26}O^4}{18}$ | C^2O^4 | 153,000 |

Ces nombres montrent, que dans la série des acides gras, l'oxydation, en donnant naissance à une même quantité d'acide carbonique, produit des quantités de chaleur de plus en plus considérables, à mesure que l'équivalent s'élève.

Pour l'acide stéarique, le chiffre est supérieur de moitié à celui du carbone. Cet effet résulte de la proportion décroissante (comme poids absolu) de l'oxygène et de l'accumulation de l'hydrogène. La limite serait 155,000 qui répond à C^8H^8 .

Oxydation partielle. — Signalons encore la chaleur dégagée, lorsqu'un corps se transforme par oxydation dans un corps homologue inférieur : genre d'oxydation si commun dans les réactions de laboratoire, et auquel on a attribué souvent un certain rôle en chimie physiologique.

La transformation de l'acide stéarique, $C^{36}H^{72}O^4$, en acide margarique, $C^{32}H^{64}O^4$, par oxydation, produit $2C^2O^2$, et $2H^2O^2$, et dégage $2 \times 187,000$ calories ;

Celle de l'acide margarique, $C^{32}H^{64}O^4$, en acide butyrique, $C^8H^{16}O^4$, produit $12C^2O^2 + 12H^2O^2$, et dégage $12 \times 156,000$ calories ;

Celle de l'acide butyrique en acide acétique, $C^4H^8O^4$, produit $2C^2O^2 + 2H^2O^2$, et dégage $2 \times 143,000$ calories ;

Enfin celle de l'acide acétique en acide formique, $C^2H^4O^4$, produit $C^2O^2 + H^2O^2$, et dégage 114,000 calories.

On voit que la chaleur dégagée par ces oxydations successives et pour une même quantité d'acide carbonique et d'eau ($C^2O^2 + H^2O^2$), va en décroissant sans cesse, à mesure que l'on descend la série, depuis les acides gras proprement dits jusqu'à l'acide acétique et à l'acide formique. Résultat qui doit être rapproché de celui que j'ai signalé pour la fixation graduelle de l'oxygène sur un même composé hydrocarboné.

III.—*Production de l'eau*

Les chiffres précédents sont relatifs les uns à une même quantité d'oxygène fixé, les autres à la formation d'une même quantité d'acide carbonique : ils montrent toute l'importance de la combustion de l'hydrogène. Voici quelques exemples plus directs, en tant que relatifs à la formation d'une même quantité

d'eau ($H^2O^2=18^e$), soit par dédoublement, soit par oxydation complète, soit enfin par oxydation partielle.

Dédoublement.—Ce mode de production de l'eau a été regardé comme ne produisant pas d'effet calorique notable dans l'étude des composés organiques. Cependant voici des chiffres contraires à cette opinion :

| | | | | |
|-----------------------|-----------------|---------------|--------|-----------|
| Alcool. | $C^2H^4+H^2O^2$ | absorption de | 13,000 | calories. |
| Acide formique. . . . | $C^2O^2+H^2O^2$ | dégagement.. | 27,000 | — |

Oxydation incomplète. — Voici maintenant des combustions incomplètes :

| | | | | |
|---|---------------------------------|---------|---|--|
| Alcool (aldéhyde) $C^2H^6O^2$ | produisant $C^2H^4O^2+$ | | | |
| H^2O^2 | dégage environ. | 55,000 | — | |
| Alcool (acide oxalique) produisant de l'eau | | | | |
| $C^2H^2O^2+2H^2O^2$ | dégage, pour H^2O^2 | 132,000 | — | |

Dans ces deux exemples l'hydrogène seul est brûlé, tandis que le carbone se retrouve en entier dans le nouveau composé.

Oxydation complète. — Voici maintenant des combustions complètes :

| | | | | | |
|---------------------|-----------------------|------------------|--------------|---------|-----------|
| Hydrogène. . . | H^2 | produit H^2O^2 | dégage | 679,000 | calories. |
| Alcool. | $\frac{C^2H^6O^2}{3}$ | | | | |
| | | produit H^2O^2 | en dégageant | 107,000 | — |
| Gaz des marais. . | $\frac{C^2H^4}{2}$ | H^2O^2 | | 105,000 | — |
| Gaz oléfiant. . . . | $\frac{C^2H^4}{2}$ | H^2O^2 | | 167,000 | — |

Les carbures moins hydrogénés produisent encore davantage.

Série des acides gras :

| | | | |
|-------------------|------------------------------|----------|---------|
| Acide formique. . | $C^2H^2O^4$ | H^2O^2 | 96,000 |
| — acétique. . | $\frac{C^4H^4O^4}{2}$ | H^2O^2 | 105,000 |
| — stéarique. . | $\frac{C^{18}H^{36}O^4}{18}$ | H^2O^2 | 153,000 |

La limite dans cette série serait 155,000 par H^2O^2 produit.

Ces nombres divers résultent de la combustion simultanée du carbone. Mais je n'insiste pas davantage, renvoyant aux faits que j'ai cités plus haut à l'occasion de l'acide carbonique.

IV. — *Production d'un volume d'acide carbonique égal au volume de l'oxygène absorbé.*

Ce cas est très-intéressant, comme se rapprochant des conditions de la respiration animale, et réciproque avec celles de la respiration végétale.

Voici divers exemples.

Oxydations complètes :

| | | | | |
|---|---|-----------|---------|------------------|
| Carbone. | $C^1 + O^1$ | $=C^2O^1$ | produit | 94,000 calories. |
| Cyanogène. | $\frac{C^1Az^2 + O^3}{2}$ | $=C^2O^1$ | — | 135,000 — |
| Acide acétique. | $\frac{C^2H^4O^2 + O^3}{2}$ | $=C^2O^1$ | — | 105,000 — |
| Glucose. | $\frac{C^{12}H^{12}O^{12} + O^{24}}{6}$ | $=C^2O^1$ | — | 121,000 — |
| Acide formique et hydrogène $(C^1H^2O^1 + H^1) + O^1$. | | | — | 165,000 — |

On voit que le carbone est ici le corps qui produit le moins de chaleur en formant un volume d'acide carbonique égal à celui de l'oxygène absorbé; la glucose, c'est-à-dire le type des hydrates de carbone si répandus dans l'alimentation, produit un tiers en plus de chaleur.

Oxydations incomplètes. — Observons encore que des effets analogues pourraient résulter d'une compensation entre deux réactions indépendantes. En effet, diverses réactions peuvent absorber de l'oxygène sans développer d'acide carbonique; telle est la formation des aldéhydes au moyen des alcools, par exemple; tandis que d'autres réactions peuvent dégager de l'acide carbonique sans absorption d'oxygène (décomposition par la chaleur des acides formique, acétique; fermentations; etc.).

Deux actions de ce genre peuvent évidemment coexister dans un être vivant et donner lieu à une compensation apparente, l'une de ces actions absorbant autant d'oxygène libre que l'autre action produit d'acide carbonique. On conçoit également qu'entre deux actions inégales, absorbant toutes deux de l'oxygène et produisant toutes deux de l'acide carbonique, il se produise une compensation; il serait facile d'en citer des exemples. Or dans cette circonstance, la chaleur dégagée par la résultante des deux phénomènes peut être beaucoup plus variable

que dans le cas d'une oxydation produisant directement de l'acide carbonique.

Ainsi 1° l'oxygène O^4 absorbé par le carbone, en présence de l'eau, avec production de l'acide formique $O^4 + 2(C^2 + H^2O^2) = C^2H^2O^4$ paraît absorber. 4,000 calories;

l'acide carbonique, C^2O^4 , dégagé au même moment par l'acide oxalique $\frac{1}{2} C^4H^2O^8$, absorberait. . . , . 7,500 —

Chaleur absorbée. 11,500 —

2° Au contraire, 32 grammes d'oxygène O^4 absorbé par l'alcool éthérique, c'est-à-dire par un corps gras, avec formation d'acide margarique, dégagent. 180,000 calories;

tandis que l'acide carbonique C^2O^4 dégagé au même moment par la fermentation de la glucose, donnerait 35,000 —

Total : chaleur dégagée. . . 215,000 —

C'est le maximum que je connaisse. Il est plus que double de celui qui répond à la combustion complète du charbon.

Cet exemple est fort intéressant au point de vue physiologique, parce qu'il porte sur des corps comparables à ceux qui entrent dans la nutrition. En effet, on vient de montrer qu'un corps gras et un hydrate de carbone réunis, c'est-à-dire deux corps de l'ordre des aliments, peuvent dégager environ 215,000 calories, en fixant 32 grammes d'oxygène. Or si la même quantité d'oxygène avait été employée à brûler complètement une portion du même corps gras, au lieu de lui faire éprouver seulement un commencement d'oxydation, et sans que l'hydrate de carbone fût altéré, elle aurait dégagé seulement 106,000 calories, c'est-à-dire la moitié du chiffre précédent. On voit donc qu'avec un même système d'aliments et une même consommation d'oxygène, la chaleur produite peut varier du simple au double.

On arriverait à des résultats analogues pour la formation de l'eau, mais je n'insiste pas.

Quoi qu'il en soit, il ne paraît guère douteux que les effets du genre de ceux que nous venons d'indiquer, ne doivent se présenter fréquemment dans les phénomènes si complexes de la nutrition et de la respiration.

Exécutons maintenant ces calculs comme on a coutume de le faire dans les recherches relatives à la respiration, c'est-à-dire en regardant l'oxygène comme employé à brûler du carbone, dont le poids répond à celui de l'acide carbonique trouvé, et de l'hydrogène, dont le poids est supposé proportionnel à l'excès de volume de l'oxygène consommé sur l'acide carbonique produit.

En appliquant cette méthode aux divers acides homologues; depuis l'acide formique et l'acide acétique jusqu'à l'acide stéarique, on trouve que les acides gras, à partir de l'acide butyrique $C^4H^8O^4$ jusqu'à l'acide stéarique $C^{18}H^{36}O^4$, dégagent un peu moins de chaleur que celle qui répondrait à l'oxygène consommé et à l'acide carbonique produit. D'après le calcul précédent, la différence varie entre 2 et 3 p. 100, c'est-à-dire qu'elle est à peu près égale à celle qui existe entre la chaleur de combustion des éléments $C^2 + H^2$ (163,000), et la chaleur moyenne de combustion de la différence homologue C^2H^2 (155,000). Dans cette circonstance, l'acide carbonique produit se rapproche des deux tiers du volume de l'oxygène consommé, rapport voisin de celui qui a été trouvé par M. Regnault pour les animaux nourris avec de la viande et pour le chien nourri avec de la graisse.

Au contraire, l'acide acétique et l'acide formique donnent un notable excès de chaleur, comme il résulte d'ailleurs des chiffres cités plus haut. Cet excès est plus grand encore dans la combustion du sucre, qui répond en outre à l'égalité de volume entre l'oxygène et l'acide carbonique. Or cette dernière condition s'est trouvée réalisée dans la respiration du lapin, du chien, de la poule, nourris d'aliments végétaux, lesquels consistent surtout en hydrates de carbone comparables au sucre. (Expériences de M. Regnault.)

On obtient également un excès de chaleur dans la combustion des corps peu hydrogénés, tels que l'acide formique, déjà cité, l'acide oxalique, l'acide méthylique, le phénol $C^{12}H^6O^2$. Avec ces deux derniers, les seuls qui se prêtent à un calcul complet,

l'excès est de cinq centièmes environ. Le même excès s'observe avec le cyanogène et l'acide cyanhydrique, les seuls corps azotés pour lesquels nous ayons les données convenables.

Ce double résultat paraîtra fort important, si l'on considère que les corps albuminoïdes, c'est-à-dire toute une classe d'aliments, sont précisément des corps dans lesquels le carbone l'emporte de beaucoup sur l'hydrogène, et qui contiennent de l'azote.

On voit par là comment la chaleur produite par les animaux dans les expériences de Dulong et de Despretz, chaleur qui excède d'un dixième environ celle de la combustion des éléments, peut être expliquée par la nature des aliments.

Si l'on compare la puissance calorifique des divers groupes de composés organiques, en tenant compte seulement de l'oxygène consommé et de l'acide carbonique produit par leur combustion complète on arrive à une opposition singulière entre les corps gras à équivalent élevé et les corps peu hydrogénés et à équivalent faible. Sous le même poids, les corps gras proprement dits développent plus de chaleur, parce qu'ils consomment plus d'oxygène. Mais pour un même rapport entre l'acide carbonique et l'oxygène, et plus généralement par une même quantité d'oxygène consommé, l'avantage est tout entier en faveur des corps peu hydrogénés, tels que les sucres, l'acide formique, l'acide cyanhydrique, l'acide acétique. Les corps gras fournissent une quantité de chaleur moindre que leurs éléments combustibles, tandis que les autres composés fournissent une quantité de chaleur plus considérable.

V. — *Hydratation.*

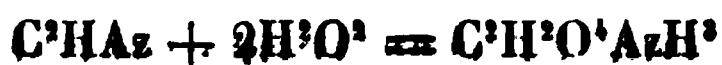
Les phénomènes d'hydratation et de déshydratation ont été généralement négligés dans les considérations relatives à la chaleur animale, celle-ci étant attribuée exclusivement aux phénomènes d'oxydation. Or les faits et les considérations que j'ai développées dans mes recherches sur la chaleur de formation des principes organiques, permettent d'établir que cette opinion est inexacte, et qu'une quantité notable de chaleur peut prendre naissance dans un être vivant aux dépens de ses aliments et par

des hydratations ou déshydratations, indépendantes de toute espèce d'oxydation proprement dite ; le phénomène peut se produire sans qu'il y ait ni oxygène absorbé ni acide carbonique produit. Voici quelques nombres à cet égard ; je les donnerai d'abord, puis je montrerai qu'ils peuvent être applicables à la chimie physiologique.

La fixation des éléments de l'eau répond à un dégagement de chaleur dans la formation de :

| | | |
|-------------------------|-----------------------|------------------|
| L'alcool ordinaire. . . | $C^2H^5 + H^2O$ | 13,000 calories. |
| L'alcool amylique. . . | $C^{10}H^{19} + H^2O$ | 16,000 — |

Au contraire, il y a absorption de chaleur lorsque le formiate d'ammoniaque se forme avec l'acide cyanhydrique.



| | |
|--|------------------|
| Absorption de plus de. | 19,000 calories. |
| Soit pour H^2O fixée plus de. . . . | 9,500 — |
| De même l'oxalate d'ammoniaque formé avec le cyanogène. | 98,000 — |
| Soit pour H^2O fixés. | 24,500 — |

Il en est probablement de même dans la formation d'un grand nombre de sels ammoniacaux avec les amides correspondants.

Il y a également dégagement de chaleur lorsque l'eau se fixe sur la plupart des éthers à acides organiques, pour reproduire l'alcool et les acides générateurs ; ce dégagement n'est pas moindre de 3 ou 4 centièmes de la chaleur de combustion totale de ces éthers.

Il en est de même des éthers mixtes, c'est-à-dire formés par l'association de deux corps neutres, tels que les alcools. J'ai montré que les sucres de canne et de lait et la plupart des hydrates de carbone naturels (amidon, ligneux, etc.) appartiennent précisément à cette famille.

Enfin, ce même résultat paraît être également applicable à l'hydratation des corps gras neutres, à leur transformation en acides gras et en glycérine, comme j'ai cherché à le montrer pour l'oléine naturelle.

Réciproquement la formation de l'eau en nature, aux dépens

des composés organiques préexistants et sans l'intervention de l'oxygène libre, donne lieu à une *absorption de chaleur*, lors de la formation des éthers et des corps azotés que je viens de citer; il en est probablement de même lors de la formation des corps gras neutres au moyen des acides gras et de la glycérine. Il n'est donc pas permis d'attribuer en général la formation de l'eau dans les êtres vivants à une combustion interne, pas plus que celle de l'acide carbonique.

Au contraire, la *déshydratation*, c'est-à-dire la formation de l'eau libre, répond à un *dégagement de chaleur* dans les cas suivants :

Formation de l'oxyde de carbone avec l'acide formique.



Décomposition de divers sels ammoniacaux, tels que le nitrite d'ammoniaque, et sans doute plusieurs autres.

Dédoublément des éthers nitriques, chlorhydriques, de l'acide éthylsulfurique, des éthers formiques, etc.

Les faits que je rappelle ici mettent en évidence toute l'importance calorifique des phénomènes d'hydratation et de déshydratation; cette considération est d'autant plus essentielle au point de vue de la chaleur animale, que la plupart des substances alimentaires sont susceptibles de donner lieu à des phénomènes de cette espèce.

On sait, en effet, que ces substances se rapportent à trois catégories générales :

- 1° Les substances grasses;
- 2° Les hydrates de carbone;
- 3° Les substances albuminoïdes.

Or les substances albuminoïdes sont des amides, et comme telles peuvent donner lieu à des phénomènes calorifiques tranchés, lors de leur hydratation avec dédoublément, ou de leur déshydratation avec combinaison.

Les hydrates de carbone, sucre, amidon, ligneux, etc., dégagent de la chaleur par leurs seuls dédoubléments, indépendamment de toute oxydation.

Enfin les corps neutres peuvent donner de la chaleur en se dédoublant et par simple hydratation, comme il paraît arriver

sous l'influence du suc pancréatique. Rappelons d'ailleurs ce fait capital et sur lequel nous avons insisté, à savoir que la fixation d'une même quantité d'oxygène sur un corps gras est d'autant plus grande, pour les premiers équivalents d'oxygène fixés que la molécule du corps gras lui-même est plus condensée.

Tous ces faits montrent comment le problème de la chaleur animale peut être généralisé; ils fournissent des données nouvelles dont le physiologiste et le médecin devront désormais tenir compte. L'idée fondamentale subsiste; mais comme il arrive toujours dans les sciences, le problème se complique, à mesure qu'on se rapproche davantage des conditions réelles du phénomène naturel.

De l'influence des saisons sur les propriétés de l'air atmosphérique.

Par M. Auguste HOUZEAU.

(Mémoire présenté à l'Académie des sciences dans sa séance du 27 mars 1865)

Dans mes précédentes communications sur l'air atmosphérique, il m'a été possible de reconnaître en me servant des papiers de tournesol vineux mi-ioduré :

1° L'influence des localités sur la manifestation des propriétés de l'air atmosphérique (*Paris, Rouen et la campagne*).

2° La variabilité normale des propriétés de l'air (*Rouen et la campagne*).

Mais il était intéressant d'observer si cette variabilité dans la manière d'agir de l'air libre, si capricieuse qu'elle parut être d'abord, n'était pas l'expression de quelques lois inconnues en météorologie, amplifiée ou amoindrie par certaines influences locales.

Il devenait donc nécessaire, pour résoudre cette question, d'entreprendre une longue série d'observations sur un des points précédemment choisi pour mes premières études, et ce fut à Rouen que je donnai la préférence par suite des obligations qui m'attachent à cette ville.

Mes expériences eurent lieu dans la partie haute de la ville, au deuxième étage, n° 17, dans la rue Bouquet située près de la campagne, et elles consistèrent depuis quatre ans à noter le matin entre huit et neuf heures, la température maxima et minima, la pression barométrique, les indications de l'humidité atmosphérique, l'état du ciel, la direction et l'intensité des vents et, par-dessus tout, la manière d'agir de l'air sur mes papiers réactifs exposés à l'abri du soleil et de la pluie.

C'est le résultat principal de ce travail de quatre années que j'ai l'honneur de soumettre aujourd'hui au jugement de l'académie.

Il donne un nouveau poids à mes premières conclusions relatives à la variabilité de l'air confirmées depuis, on le sait, par les observations de M. Santa-Pietra, mais il met de plus en évidence cet autre fait nouveau très-imprévu, l'influence des saisons sur les propriétés de l'atmosphère.

La preuve de cette assertion pour l'air de Rouen est fournie par l'examen des trois tableaux qui suivent, et qui résument le travail ayant trait à cette partie de la question météorologique soulevée par mes études sur l'air.

Le tableau I donne le détail des observations de vingt quatre heures de l'un des trois mois qui composent chaque saison : soit trente à trente et une observations mensuelles.

TABLEAU I. — Variabilité normale des propriétés de l'air atmosphérique.

INFLUENCE DES SAISONS.
(Rouen, rue du Bouquet.)

| HIVER. Janvier. | PRINTEMPS. Mai. | ÉTÉ. Juillet. | AUTOMNE. Octobre. | HIVER. Janvier. | PRINTEMPS. Mai. | ÉTÉ. Juillet. | AUTOMNE. Octobre. |
|--------------------|--------------------|------------------|----------------------|--------------------|--------------------|------------------|----------------------|
| 1861 | | | | 1863 | | | |
| 1. | | | | 1. | | | |
| 2. | | | | 2. | | | |
| 3. | | | | 3. | | | |
| 4. | | | | 4. | | | |
| 5. | | | | 5. | | | |
| 6. | | | | 6. | | | |
| 7. | | | | 7. | | | |
| 8. | | | | 8. | | | |
| 9. | | | | 9. | | | |
| 10. | | | | 10. | | | |
| 11. | | | | 11. | | | |
| 12. | | | | 12. | | | |
| 13. | | | | 13. | | | |
| 14. | | | | 14. | | | |
| 15. | | | | 15. | | | |
| 16. | | | | 16. | | | |
| 17. | | | | 17. | | | |
| 18. | | | | 18. | | | |
| 19. | | | | 19. | | | |
| 20. | | | | 20. | | | |
| 21. | | | | 21. | | | |
| 22. | | | | 22. | | | |
| 23. | | | | 23. | | | |
| 24. | | | | 24. | | | |
| 25. | | | | 25. | | | |
| 26. | | | | 26. | | | |
| 27. | | | | 27. | | | |
| 28. | | | | 28. | | | |
| 29. | | | | 29. | | | |
| 30. | | | | 30. | | | |
| 31. | | | | 31. | | | |
| 1862 | | | | 1864 | | | |
| 1. | | | | 1. | | | |
| 2. | | | | 2. | | | |
| 3. | | | | 3. | | | |
| 4. | | | | 4. | | | |
| 5. | | | | 5. | | | |
| 6. | | | | 6. | | | |
| 7. | | | | 7. | | | |
| 8. | | | | 8. | | | |
| 9. | | | | 9. | | | |
| 10. | | | | 10. | | | |
| 11. | | | | 11. | | | |
| 12. | | | | 12. | | | |
| 13. | | | | 13. | | | |
| 14. | | | | 14. | | | |
| 15. | | | | 15. | | | |
| 16. | | | | 16. | | | |
| 17. | | | | 17. | | | |
| 18. | | | | 18. | | | |
| 19. | | | | 19. | | | |
| 20. | | | | 20. | | | |
| 21. | | | | 21. | | | |
| 22. | | | | 22. | | | |
| 23. | | | | 23. | | | |
| 24. | | | | 24. | | | |
| 25. | | | | 25. | | | |
| 26. | | | | 26. | | | |
| 27. | | | | 27. | | | |
| 28. | | | | 28. | | | |
| 29. | | | | 29. | | | |
| 30. | | | | 30. | | | |
| 31. | | | | 31. | | | |

Mes réactifs de tournesol vineux étant préparés de telle façon que l'une seulement de leurs extrémités soit imprégnée d'iodure de potassium neutre dans une longueur égale au tiers de la longueur totale du papier, il s'ensuit que l'air atmosphérique, en devenant actif, impressionne ces papiers à la manière de l'ozone, c'est-à-dire qu'il bleuit fortement la partie iodurée du réactif sans modifier sensiblement la couleur rose de la partie du papier non imprégnée d'iodure, et qui sert de témoin pour indiquer l'intervention accidentelle des vapeurs ammoniacales.

Dans ce tableau, chacun de mes papiers qui n'a éprouvé d'altération par l'air (1) est représenté par une ligne pointillée; quand, au contraire, il s'est montré actif, il a coloré en bleu la partie rose iodurée : c'est ce qu'on a traduit par un trait noir.

Or, l'inspection des résultats obtenus indique clairement que, pendant quatre années consécutives, l'air de Rouen (partie haute de la ville) s'est toujours montré beaucoup plus actif en mai, c'est-à-dire au printemps que dans les autres saisons.

Dans le tableau II, on a résumé suivant les saisons, le nombre de jours pendant lesquels l'air a impressionné mes réactifs dans les années 1861, 62, 63, 64. Ce tableau offre encore l'ensemble des observations dont le précédent ne présente qu'une fraction détaillée.

(1) L'altérabilité du papier vineux ni-ioduré ne prouve pas d'une manière absolue l'absence du principe aérien qui l'impressionne dans d'autres circonstances, elle n'indique cette absence que-relativement au degré de sensibilité du réactif employé.

TABLEAU II. — Activité chimique de l'air suivant les saisons.
(Rouen. Rue Bonquet.)

| SAISONS. | NOMBRE DE JOURS où l'air s'est montré actif pendant les années | | | | |
|---|---|------|------|------|-----------------------------|
| | 1861 | 1862 | 1863 | 1864 | Moyenne de la saison. |
| HIVER (janvier, février, mars). | 27 | 26 | 19 | 15 | 22 |
| PRINTEMPS (avril, mai, juin). | 69 | 57 | 58 | 46 | 56 |
| ÉTÉ (juillet, août, sep- tembre. | 35 | 36 | 36 | 37 | 37 |
| AUTOMNE (octobre, no- vembre, décembre). . | 15 | 27 | 14 | 22 | 19 |

L'influence des saisons sur la manifestation des propriétés de l'air y est rendue d'une façon encore plus évidente. On y remarquera surtout des coïncidences curieuses.

En réunissant même les époques de l'année où la fréquence de l'activité de l'atmosphère a atteint son maximum d'intensité et celles où, au contraire, elle s'est manifestée faiblement, on arrive encore à signaler dans notre localité une plus grande discordance dans la manière d'agir de l'air.

Sous ce rapport, on peut, à Rouen, diviser l'année en deux grandes saisons :

La saison très-active et la saison peu active, ainsi que l'établit le tableau suivant :

**TABLEAU III. — Répartition de l'activité chimique de l'air
en deux grandes saisons.**

(Rouen. Rue Bouquet.)

| SAISONS. | NOMBRE DE JOURS pendant lesquels l'air s'est montré actif pendant les années | | | | |
|--|--|------|------|------|-----------------------------|
| | 1861 | 1862 | 1863 | 1864 | Moyenne de la saison. |
| Saison très-active, printemps et été. | 104 | 93 | 92 | 83 | 93 |
| Saison peu active, automne et hiver. | 42 | 53 | 33 | 41 | 42 |

Enfin dans le tableau IV on a placé les éléments qui ont servi à composer le tableau II : c'est la répartition mensuelle du nombre de jours où l'air a coloré les papiers de tournesol mi-ioduré.

**TABLEAU IV. — Répartition de l'activité chimique de l'air
suivant les mois.**

| SAISONS. | MOIS. | NOMBRE DE JOURS où l'air s'est montré actif pendant les années | | | | Total mensuel. | Moyenne du mois. |
|--------------|----------------|--|------|------|------|-------------------|------------------------|
| | | 1861 | 1862 | 1863 | 1864 | | |
| Hiver. . . . | Janvier. . . | 3 | 6 | 6 | 3 | 18 | 4,5 |
| | Février. . . | 5 | 11 | 3 | 6 | 25 | 6,2 |
| | Mars. | 19 | 9 | 10 | 6 | 44 | 11 |
| Printemps. | Avril. . . . | 24 | 24 | 17 | 12 | 68 | 17 |
| | Mai. | 19 | 25 | 20 | 14 | 78 | 19,5 |
| | Juin. | 22 | 17 | 19 | 20 | 78 | 19,5 |
| Été. | Juillet. . . . | 15 | 18 | 13 | 14 | 60 | 15 |
| | Août. | 8 | 14 | 13 | 16 | 51 | 12,7 |
| | Septembre.. | 16 | 14 | 10 | 7 | 37 | 9,2 |
| Automne.. | Octobre. . . | 6 | 11 | 3 | 12 | 32 | 8 |
| | Novembre. . | 3 | 10 | 8 | 6 | 27 | 6,7 |
| | Décembre. . | 6 | 6 | 3 | 4 | 19 | 4,7 |

Il résulte donc de ces faits, qui sont certains pour la station météorologique de Rouen, que la fréquence de l'activité chimique de l'air atteint son maximum au printemps (mai et juin) pour diminuer sensiblement en été et beaucoup en automne; elle tend au contraire à reparaître à la fin de l'hiver où elle devient surtout appréciable au mois de mars.

Si l'examen de l'air, restreint ainsi à une seule localité, n'autorise pas à généraliser de suite les conclusions qu'on en déduit relativement à l'influence que les saisons semblent exercer sur les propriétés de l'atmosphère, au moins rend-t-il cette influence assez probable pour que les météorologistes songent sérieusement à la vérifier dans d'autres stations. C'est même, à la fois, avec l'intention de provoquer ce contrôle et de le rendre facile que j'ai prié un opérateur de vouloir bien se charger de la préparation d'un grand nombre de papiers réactifs identiques et de les déposer chez les principaux fabricants d'instruments de météorologie de Paris.

Dans tous les cas, la coïncidence de l'exaltation chimique de l'air avec ce qu'on a appelé le réveil de la nature ne saurait échapper pas plus aux médecins qu'aux agronomes qui trouveront sans doute dans cette étude une source de nouvelles observations profitables autant à l'hygiène qu'à l'agriculture.

Il sera même intéressant de voir quelle part il revient au soleil et aux astéroïdes dans ces grands changements atmosphériques.

Séparation du plomb d'avec le bismuth;

Par M. J. NICKLES.

On ne connaît pas encore de procédé qui permette de séparer facilement le plomb et le bismuth. La ressemblance qui existe entre ces deux métaux est, en effet, tellement grande qu'ils se comportent à peu près de la même manière à l'égard des différents réactifs. Toutefois, une exception doit être faite en faveur des combinaisons que j'ai fait connaître il y a quelque temps (ce journ., 4^e série, t. I, p. 27) sous le nom de *bromothallates*.

En effet quand ces sels sont purs et exempts de chlorures ou de bromures en excès, ils n'exercent pas d'action sur les sels de plomb, tandis qu'ils donnent avec les sels de bismuth, un précipité blanc très-abondant, de *bromothallate de bismuth*. J'ai fait voir (loc. cit.) :

Que ce précipité blanc est soluble dans le sel ammoniac en dissolution concentrée et que, de plus, les chlorothallates alcalins se comportent sous ce rapport comme les bromothallates.

Les différentes dissolutions plombiques que j'ai essayées avec ces sels nouveaux que pour abréger j'appelle des «halothallates», ont conservé leur transparence, sauf toutefois l'acétate basique de plomb qui donne lieu à un trouble opalin plus ou moins épais suivant la concentration du liquide.

L'innocuité des autres sels de plomb est, en général, si complète qu'on peut se servir d'eux pour reconnaître si le chloro ou le bromothallate est pur ou s'il contient un mélange de chlorure ou de bromure alcalin, attendu que dans ce dernier cas, le plomb est précipité à l'état de chlorure ou de bromure de plomb.

Etant donc donnée une dissolution limpide contenant un sel de plomb ainsi qu'un halothallate alcalin pur, il suffit d'y verser un sel de bismuth pour obtenir aussitôt la réaction signalée. Tout le bismuth se trouve dans le précipité en sorte qu'on peut, dans cette réaction, entrevoir un moyen de séparation sinon même un moyen de dosage de ce métal.

La même réaction pourrait s'appliquer à la séparation des acides halothalliques, à la condition d'employer un excès de sel de bismuth. Toutefois, je dois dire que les eaux mères retiennent toujours une trace de thallium, en sorte que ce métal ou l'acide qui le contient, n'est jamais précipité intégralement par les sels de bismuth.

Les chlorothallates alcalins de même que les bromothallates nous semblent donc appelés tout d'abord à servir dans les laboratoires pour aider à distinguer promptement le bismuth d'avec le plomb.

Pourront-ils aussi servir à séparer exactement ces deux métaux, de façon à permettre un dosage, c'est là une question que je ne

veux pas considérer comme complètement résolue mais que je soumetts à ceux qui ont assez de loisirs et surtout assez de thallium pour faire les essais nécessaires.

Fabrication du verre mousseline.

Rapport fait au conseil de salubrité par M. POGGIALE (1).

(EXTRAIT.)

Après avoir rappelé les recherches de MM. Chevallier, du Mesnil, Gallard et Hillairet, nous avons examiné successivement, dans ce rapport, les procédés de fabrication usités dans les ateliers de Paris, la composition des émaux employés, les accidents causés par cette fabrication et les précautions hygiéniques qui nous paraissent les plus convenables pour prévenir ces accidents.

Le verre mousseline n'est que du verre ordinaire de deuxième ou de troisième qualité orné de dessins variés, se détachant sur un fond qui est tantôt mat, tantôt transparent et imitant la mousseline brodée. On produit ces dessins avec un émail qui renferme une proportion considérable de plomb, et qui, par conséquent, est beaucoup plus fusible que le verre.

On s'est servi pendant quelque temps, dans l'industrie du verre mousseline, d'un émail formé de phosphate de chaux et de cristal en poudre; mais cet émail avait l'inconvénient de se vitrifier trop rapidement et de rester transparent au lieu de former un fond opaque. Il fut donc abandonné et remplacé par d'autres beaucoup plus dangereux pour les ouvriers.

La composition des émaux employés dans les ateliers de Paris est variable bien que le plomb en forme toujours la base. Nous avons prélevé des échantillons d'émail blanc et d'émail jaune paille, que nous avons analysés au laboratoire de l'École des mines et à celui du Val-de-Grâce.

Voici les résultats que nous avons obtenus pour 100 parties d'émail blanc :

(1) Au nom d'une commission composée de MM. Combes, Bouchardat et Poggiale, rapporteur.

| | N° 1 | N° 2 | N° 3. |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|
| Silice. | 41,60 | 48,90 | 37,60 |
| Oxyde de fer. . . | 0,30 | 1,05 | 0,05 |
| Oxyde de plomb. | 43,42 | 26,27 | 53,75 |
| Oxyde de cuivre. | traces | 0,20 | 0,10 |
| Chaux. | 5,00 | 10,60 | 1,00 |
| Magnésie. | traces | traces | 0,00 |
| Potasse. | 0,00 | 4,75 | 5,30 |
| Soude. | 7,53 | 4,23 | |
| Acide carbonique. | 0,20 | 1,60 | traces |
| | <u>98,05</u> | <u>97,60</u> | <u>97,80</u> |

L'émail jaune paille renferme une quantité de plomb plus considérable, comme le prouve l'analyse suivante :

| | |
|--|--------------|
| Silice. | 32,40 |
| Oxyde de plomb. | 59,20 |
| Oxydes de fer, de cuivre, potasse, chaux, etc. | 7,30 |
| | <u>98,90</u> |

M. Joulie, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Antoine, a examiné deux échantillons d'émail brun chocolat et d'émail bleu qui ont présenté la composition suivante (1) :

| | Émail brun. Chocolat. | Émail bleu. |
|--------------------|--------------------------|---------------|
| Silice. | 26,00 | 33,20 |
| Oxyde de plomb. | 59,52 | 46,82 |
| Oxyde de cobalt. } | 14,48 | 19,98 |
| Oxyde de fer. . } | | |
| Sels divers. . . } | | |
| | <u>100,00</u> | <u>100,00</u> |

On fabrique le verre mousseline par deux procédés entièrement différents.

Dans le premier on délaye d'abord l'émail dans de l'eau contenant une petite quantité de gomme de manière à former un liquide épais, on place ensuite successivement sur une table des lames de verre sur lesquelles on étend avec soin, à l'aide d'une brosse, une couche uniforme de vernis blanc ; lorsque cet enduit est sec, l'ouvrier recouvre la lame de verre d'une feuille de cuivre

(1) *Étude sur l'hygiène des ouvriers employés à la fabrication du verre mousseline*, par le docteur du Mesnil.

découpée à l'emporte-pièce, puis, avec une brosse très-rude, il frotte de manière à enlever l'émail qui correspond aux découpures de la feuille de cuivre. Il produit ainsi le dessin qu'il veut obtenir. Il se débarrasse ensuite de l'émail détaché à l'aide d'une brosse ou tout simplement en soufflant sur la lame de verre.

Dans cette opération, l'émail détaché par les frottements de la brosse se répand en poussière très-fine au-dessus de la table, et l'ouvrier doit en absorber une quantité plus ou moins considérable suivant les précautions qu'il a prises.

Les feuilles de verre ainsi préparées sont portées au four afin de vitrifier l'émail sur le verre. Les fours, qui ont la forme d'une pyramide tronquée, sont construits en briques réfractaires, et se composent de plusieurs étages sur lesquels on place les lames de verre que l'on sépare les unes des autres à l'aide du plâtre en poudre. On chauffe ensuite pendant plusieurs heures, de manière à fondre l'émail, et au bout de deux ou trois jours on retire les lames du four.

Le procédé que nous venons d'indiquer est employé dans les cinq fabriques de Paris.

Dans le second procédé l'émail est appliqué sur le verre à l'état pulvérulent. On recouvre d'abord les feuilles d'une substance visqueuse afin que la poudre puisse s'y attacher. C'est tantôt une solution de gomme ou de dextrine, tantôt de l'essence de térébenthine. On se borne quelquefois à les passer à l'étuve humide. Pour faire tomber sur le verre ainsi préparé la poudre d'émail, on se sert d'un appareil que l'on désigne sous les noms de *tambour*, *caisse*, *chambre* ou *machine*, mais dont la construction n'est pas la même dans tous les ateliers. Ainsi, chez MM. Gugnion et Aubriot la machine se compose d'une grande caisse ou chambre proprement dite, d'un tiroir et de châssis ayant les dimensions du tiroir, et sur lesquels sont tendus du tulle ou de la mousseline présentant des dessins variés. Une porte vitrée est pratiquée dans la paroi antérieure, et un tiroir ou table mobile que l'on peut retirer et rentrer facilement, est placé sur le plancher de la caisse. Le soufflet communique avec la chambre à l'aide de cinq tuyaux; il prend l'air de cette chambre par quatre tuyaux adaptés à la paroi supérieure. Cet air est refoulé

ensuite par le cinquième tuyau dans un vase en zinc ayant la forme d'un cône renversé et contenant l'émail en poudre.

Lorsqu'on veut faire tomber l'émail sur les lames de verre et produire le dessin que l'on se propose d'obtenir, on tire la table mobile que l'on soutient au moyen de deux supports; on y place les verres préparés, on recouvre ceux-ci d'un châssis garni de tulle ou de mousseline, et après avoir fait rentrer le tout dans la chambre, on ferme avec soin toutes les ouvertures; on fait alors fonctionner le soufflet. La poudre d'émail est mise en mouvement et ne tarde pas à former une sorte de nuage qui remplit la machine. On arrête alors l'action du soufflet; la poussière d'émail tombe peu à peu sur les châssis, traverse les parties du tissu qui ne sont pas ornées de dessins, et au bout de dix minutes environ, on ouvre le tiroir et on le retire. Les verres sont ensuite chauffés au four comme dans le premier procédé. On voit, d'après ces détails, que les ouvriers sont exposés à absorber des poussières d'émail lorsqu'ils ouvrent la porte et le tiroir de la machine; ils en absorbent également au moment où ils enlèvent les châssis et qu'ils les brossent.

L'appareil de MM. Aubriot et Gugnion est cependant un perfectionnement de celui qui est employé ailleurs. Dans les autres ateliers, on se sert aussi d'une caisse qui ressemble à la précédente, mais au lieu de souffler dans cette caisse après en avoir fermé toutes les ouvertures, on imprime, à l'aide d'une manivelle, un mouvement de rotation à deux ou quatre ailes garnies de linge qui soulèvent, en tournant, la poudre d'émail contenue dans la chambre; lorsque celle-ci est remplie de poussière, on tire la table mobile, on y fait glisser rapidement une planche portant les lames de verre garnies de tulle et l'on opère comme précédemment. Nous avons constaté que dans le mouvement de rotation des ailes il s'échappe de la caisse des nuages de poussière et que les ouvriers en respirent une quantité considérable lorsqu'ils introduisent les plaques dans les tiroirs.

Il importe donc, pour la santé des ouvriers et même au point de vue économique, que cet appareil défectueux soit remplacé partout par celui qui fonctionne chez MM. Aubriot et Gugnion, ou du moins par un appareil qui donne les mêmes résultats. Il importe également qu'il soit placé, dans une pièce isolée.

Nous avons reconnu que quelques ateliers sont convenablement installés et bien ventilés ; nous signalons particulièrement ceux de la rue Doudeauville et du faubourg Saint-Denis. Celui-ci ne présente qu'un inconvénient, c'est que toutes les opérations sont exécutées dans la même salle. Les tables sur lesquelles les ouvriers travaillent sont disposées sur deux ou trois rangées, de sorte que chaque ouvrier absorbe non seulement la poussière qu'il détache et celle des tables qui sont placées à droite et à gauche, mais encore celle qui provient des tables qui forment les autres rangées. Il est juste d'ajouter cependant que cet atelier est le mieux ventilé de tous ceux que nous avons visités.

M. Gugnion se propose d'essayer d'aspirer les poussières d'émail détachées des verres par l'action de la brosse, au moyen d'un ventilateur aspirant. Nous espérons qu'il réussira, mais nous ne croyons pas devoir imposer une pareille prescription sans essai préalable.

La commission a appelé la sérieuse attention du conseil sur les mauvaises dispositions de l'atelier de M. ..., comme l'a déjà fait, du reste, M. le docteur Gallard, dans un rapport qu'il a adressé à M. le préfet de police au mois de décembre de l'année dernière. L'installation de cet atelier est vraiment déplorable ; non-seulement on y emploie un appareil défectueux, mais les deux pièces qui forment cet atelier ne sont pas ventilées ; l'air n'y arrive que d'un côté, et encore les fenêtres sont-elles habituellement fermées ; l'air de la pièce dans laquelle est installée la machine est chargé de poussière, et l'on y sent une odeur très-forte d'essence de térébenthine.

Il suffit de pénétrer dans une fabrique de verre mousseline pour être convaincu que les ouvriers respirent incessamment des quantités plus ou moins considérables de poussière plombique, et que, par conséquent, ils sont exposés à tous les accidents de l'intoxication saturnine. M. Hillairet a cherché à déterminer la quantité d'émail qu'un ouvrier peut absorber par heure, et bien que ses expériences n'aient pas encore la précision désirable, il croit pouvoir admettre que les ouvriers qui brossent le verre, que ceux qui sont employés au travail de la machine, ou qui brossent les châssis de mousseline, absorbent

par la bouche et par les fosses nasales des quantités d'émail qu'il a essayé de déterminer, et qui nous paraissent exagérées.

Quoi qu'il en soit, on a observé depuis deux ans un assez grand nombre de cas d'intoxication saturnine dans les fabriques de verre mousseline. Ainsi, M. le docteur du Mesnil rapporte six observations dans sa thèse inaugurale; M. Gallard en cite trois cas dans son rapport, et M. Hillairet a vu plusieurs ouvriers atteints de maladies saturnines. La commission, de son côté, a interrogé les patrons et les ouvriers, et elle s'est assurée qu'il y a eu des malades dans tous les ateliers.

Il résulte des observations recueillies par MM. du Mesnil et Hillairet que, chez tous les malades qu'ils ont visités, l'appétit a diminué après quelques mois de travail. Quelques-uns ont eu des vomissements et de la diarrhée, tous ont éprouvé des douleurs gastriques plus ou moins vives avec constipation opiniâtre. En général, on a constaté le liséré bleuâtre des gencives, la teinte jaune de la peau et des conjonctives et une anémie profonde.

M. du Mesnil a publié une observation très-intéressante d'un homme qui, après avoir travaillé pendant dix-huit mois à la fabrication du verre mousseline, a eu une paralysie des extenseurs des deux mains et une atrophie complète des masses musculaires de la région postérieure de l'avant-bras. Les muscles de la main étaient également atrophiés. Le malade avait eu des étourdissements et des troubles sensibles du côté de la vue. On a observé chez d'autres malades des douleurs dans les articulations, la perte de la vue, des vertiges avec affaiblissement hémiplegique, notamment des membres supérieurs.

Il est donc incontestable que les ouvriers employés à la fabrication du verre mousseline sont souvent malades, et qu'ils présentent tous les symptômes de l'intoxication saturnine. Il est par conséquent urgent de rechercher les moyens hygiéniques qu'il convient d'employer pour les préserver de ce danger. Ces ouvriers respirant pendant plusieurs heures de la journée un air chargé de poussière d'émail; il faut avant tout un bon système de ventilation. Il importe que les locaux soient spacieux et bien ventilés, que de larges fenêtres soient établies des deux côtés opposés de l'atelier, et qu'on dispose les tables

de manière que la poussière d'émail soit rapidement entraînée hors de l'atelier par les courants d'air.

Nous avons déjà fait remarquer que dans quelques ateliers on place trois rangées de tables, une près des fenêtres, l'autre au milieu de l'atelier, et la troisième au fond de la pièce, où souvent il n'y a pas de fenêtres. Cette mauvaise disposition des établis augmente singulièrement les dangers de la fabrication du verre mousseline. Nous pensons donc que l'on doit supprimer au moins la rangée de tables qui est au milieu de la pièce, et qu'on ne doit en conserver qu'une lorsque l'atelier n'a de fenêtres que d'un côté.

Si, outre ces précautions, tous les fabricants adoptent l'appareil perfectionné dont il a déjà été question, si cet appareil est installé dans une salle spéciale bien ventilée, si les ouvriers et les propriétaires prennent les soins hygiéniques qui seront indiqués plus loin, nous ne doutons pas qu'on ne prévienne le plus souvent les accidents graves qu'on a observés dans ces derniers temps.

En résumé, nous avons l'honneur de soumettre les conclusions suivantes à l'appréciation du conseil de salubrité :

1° Les ouvriers qui se livrent à la fabrication du verre mousseline sont souvent atteints de maladies saturnines.

2° Les fabriques de verre mousseline ne présentent pas d'inconvénients sérieux pour le voisinage.

3° Il convient donc d'inscrire cette industrie dans la troisième classe des établissements insalubres.

4° Les ateliers doivent être spacieux et bien ventilés par de larges fenêtres établies des deux côtés opposés de l'atelier, et près desquelles les ouvriers *brosseurs* seront placés.

5° On ne doit établir qu'une seule rangée de tables dans les ateliers et prendre les dispositions nécessaires pour que la poussière soit entraînée hors de l'atelier à l'aide d'un bon système de ventilation.

6° Il importe d'interdire l'usage de l'appareil à roues ou à ailes, tel qu'il fonctionne aujourd'hui dans quelques ateliers.

7° La poussière ne doit être mise en mouvement dans une caisse close, à l'aide d'un soufflet, ou de tout autre moyen, qu'après avoir introduit dans le tiroir les feuilles de verre. On

ne devra retirer les plaques des caisses et ouvrir la porte que lorsque la poussière sera déposée.

8° Cet appareil sera installé dans un atelier spécial bien ventilé.

9° Le conseil doit recommander aux ouvriers et aux propriétaires les précautions suivantes : les vêtements de travail seront déposés dans un vestiaire; les ouvriers devront se laver avec soin les mains, la bouche et les fosses nasales avant les repas et avant de quitter la fabrique. On interdira aux ouvriers d'apporter des aliments dans les ateliers, et on leur recommandera de prendre les plus grandes précautions, surtout lorsqu'ils brossent les verres et les châssis et quand ils ouvrent les tiroirs et la porte de la caisse.

SOCIÉTÉS SAVANTES.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur quelques propriétés de l'acide azotique;

Par M. DIETZENBACHER.

L'acide azotique bouillant est un agent d'oxydation énergique, fréquemment employé dans les laboratoires; l'acide azotique fumant peut également produire à froid des phénomènes d'oxydation qui acquièrent une vivacité remarquable lorsque l'acide nitrique monohydraté est mélangé avec l'acide sulfurique de Nordhausen. On sait depuis longtemps que l'acide azotique bouillant transforme le soufre en acide sulfurique; l'oxydation du soufre se produit aussi à froid en présence de l'acide azotique fumant. Cet acide mis en contact avec la fleur de soufre à la température ordinaire dégage des vapeurs rutilantes; la température s'élève et la liqueur trouble le chlorure de baryum. La réaction peut être instantanée ou elle ne se manifeste qu'au bout de quelque temps, suivant la température et le degré de concentration de l'acide.

Le soufre en canon est oxydé de la même manière, mais avec moins de vivacité. Le degré de concentration de l'acide nitrique

a une grande influence sur le phénomène; lorsqu'on y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique de Nordhausen, la réaction est très-vive.

L'acide nitrique fumant dissout le phosphore à froid; le phosphore brûle au contact d'un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique de Nordhausen, à volumes égaux. L'expérience n'est pas sans danger.

Le phosphore rouge est très-faiblement attaqué à la température ordinaire par l'acide azotique fumant; au bout de quelque temps la liqueur précipite le nitrate acide de bismuth. Dans le mélange d'acide nitrique monohydraté et d'acide sulfurique fumant, une partie du phosphore rouge est transformée en acide phosphorique et s'enflamme. La réaction est accompagnée d'un dégagement abondant d'épaisses vapeurs rutilantes.

Le mélange d'acide nitrique fumant et d'acide de Nordhausen est un agent d'oxydation des plus énergiques : l'acide sulfurique de Saxe, très-avide d'eau, ne sert pas seulement à concentrer l'acide azotique, il détermine une véritable décomposition de cet acide, lorsque la température s'élève. En chauffant dans une cornue de verre un mélange d'acide nitrique concentré et d'acide sulfurique de Nordhausen, à la température d'ébullition, on obtient un dégagement abondant d'oxygène pur.

Le mélange des deux acides transforme en quelques minutes l'arsenic en acide arsénieux; à la température ordinaire, l'acide nitrique fumant, seul, n'exerce pas d'action sensible sur l'arsenic.

Dans le mélange des deux acides, le charbon et le noir de fumée brûlent avec une grande vivacité. Un mélange d'acide azotique fumant et d'acide phosphorique anhydre donne lieu au même phénomène.

Le mélange des deux acides est sans action sur les métaux facilement oxydables.

Le zinc, qui est attaqué très-vivement par l'acide azotique concentré, n'éprouve aucune altération dans le mélange d'acide nitrique monohydraté et d'acide sulfurique de Nordhausen.

Le zinc se conserve pendant plusieurs jours dans le mélange des deux acides, sans qu'il soit possible d'apercevoir aucune ac-

tion. Ce métal n'est pas attaqué par la liqueur acide à la température de l'ébullition.

Le mélange acide est également sans action sur le fer, le cuivre, l'étain; le fer ne devient pas passif.

Le mélange d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique de Nordhausen à volumes égaux transforme en quelques secondes le coton en pyroxyde insoluble dans le mélange d'éther et d'alcool. Le coton-poudre ainsi préparé s'enflamme instantanément sans laisser de résidu.

Le coton incomplètement immergé dans les deux acides s'enflamme, brûle vivement au milieu d'un dégagement d'épaisses vapeurs rutilantes.

Sur les propriétés optiques que détermine dans diverses espèces de verre le passage d'une décharge électrique;

PAR M. A. DE LA RIVE.

A la suite de divers essais sur les modifications que pourrait déterminer dans le pouvoir rotatoire magnétique de divers liquides conducteurs la transmission à travers ces liquides d'un courant électrique, soit continu, soit discontinu, je fus conduit à soumettre à l'expérience un échantillon de crown-glass qui avait été percé par la décharge du grand appareil Ruhmkorff. Je trouvai que cet échantillon avait perdu presque entièrement le pouvoir rotatoire magnétique et avait acquis par contre les propriétés d'un corps cristallisé et du verre trempé.

J'ai, dès lors, en profitant de l'obligeance de M. Ruhmkorff, qui a bien voulu mettre son grand appareil à ma disposition, fait des effets semblables sur un autre échantillon de crown-glass, sur un de flint-glass et sur un de verre pesant de Faraday.

Tous ont donné le même résultat que le premier échantillon que j'avais essayé, ainsi que j'ai pu le constater en les comparant à des échantillons semblables qui n'ont pas été soumis à l'action de la décharge.

Il résulte de là que le passage d'une forte décharge électrique à travers des corps transparents isolants imprime à ces corps une modification moléculaire permanente du même genre que

celle que détermine la pression ou la chaleur, mais d'une manière momentanée seulement. Ce qu'il y a d'assez curieux, c'est que cette modification n'est pas limitée aux parties mêmes de la substance traversées par la décharge, mais qu'elle s'étend à toute la masse, si du moins cette masse ne dépasse pas certaines limites; sa contexture subit ainsi une altération permanente du genre de celles que détermine la trempe, et il suffit pour cela de la simple secousse imprimée au verre par le trajet de la décharge électrique.

Action de l'acide chromique sur l'aniline.

Par M. Georges DELVAUX.

Lorsqu'on fait un mélange de 2 parties d'aniline, de 1 partie d'acide chromique et de 18 à 20 parties d'eau (on ajoute l'aniline à la dissolution d'acide chromique), au bout de peu de temps il se forme un précipité brun foncé. On laisse digérer deux ou trois jours, on filtre, on traite le précipité, séché à l'air libre ou encore humide, par l'eau bouillante, et on obtient une dissolution qui teint la laine et la soie en rouge légèrement violacé. En ajoutant à la liqueur refroidie de l'ammoniaque ou du carbonate de soude on a, après avoir filtré, une dissolution qui teint la laine et la soie en rouge tirant un peu sur le jaune, d'un éclat moindre que celui de la fuchsine, mais sans nuance violette. La partie insoluble dans l'eau bouillante paraît renfermer le violet Perkins.

Cette réaction de l'acide chromique sur l'aniline s'opère quelles que soient les proportions suivant lesquelles on mélange ces deux corps. Mais les proportions employées plus haut, correspondant à environ 1 équivalent d'aniline et 1 équivalent d'acide chromique, nous ont donné, jusqu'à présent, les meilleurs résultats. On peut chauffer; la durée de l'opération est plus courte, mais le rouge est plus difficile à purifier.

La propriété de cette matière colorante, d'être soluble dans l'ammoniaque et le carbonate de soude, sans décoloration, nous fait présumer qu'elle est différente des sels de rosaniline. Plusieurs caractères viennent à l'appui, de cette opinion : elle est

soluble dans la benzine du commerce; l'acide chlorhydrique concentré la dissout en prenant une teinte verte; la coloration rouge reparait par addition d'eau; elle est soluble dans l'acide chlorhydrique étendu; la solution conserve sa teinte rouge.

Nous avons employé l'acide chromique et l'aniline du commerce.

Nous adressons cette Note afin d'avoir le droit de continuer nos recherches à ce sujet.

La première idée de ce travail nous a été suggérée par l'examen du brevet de MM. Roquencourt et Dorot, en date du 1^{er} décembre 1858, dans lequel ces messieurs déclarent prendre un brevet pour l'emploi de matières colorantes propres à la coloration des fleurs artificielles au moyen des réactions produites sur l'aniline par les corps oxydants en général, et principalement par l'acide chromique.

Sur l'extraction du Sucre.

par M. REYNOSO.

La fabrication du sucre se réduit, en résumé, à deux opérations de nature différente: la première, basée sur l'emploi des substances défécantes et du noir animal, a pour but l'élimination de diverses matières étrangères; la seconde consiste dans l'évaporation de l'eau que renferme le jus sucré, évaporation que le fabricant réalise au moyen de la chaleur appliquée, soit enfin par ce dernier agent avec l'aide du vide.

Les perfectionnements les plus complets obtenus jusqu'à ce jour, aussi bien que ceux qu'il est permis de prévoir dans l'ordre d'idées actuel, ne peuvent aboutir qu'à économiser le combustible, à rendre la condensation plus complète et moins dispendieuse, à produire un vide plus parfait; mais l'extraction du sucre comprend des phénomènes que ces divers perfectionnements ne sauraient entraver d'une manière absolue, et je crois que dorénavant c'est dans une autre voie qu'il faut chercher la véritable solution du problème qui nous occupe.

Le procédé de traitement des jus sucrés que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie comprend deux parties :

1° *Défécation*, — Depuis longtemps les chimistes se sont préoccupés des avantages qui résulteraient de l'emploi des composés alumineux dans l'industrie sucrière. Les aluns, le sulfate d'alumine, l'alumine elle-même, plus ou moins pure, ont été successivement appliqués, avec plus ou moins de succès, avec plus ou moins de discernement. Evans décrit avec détails l'usage des aluns et du sulfate d'alumine, et rapporte les bons effets qui ont été obtenus par ces moyens dans les colonies anglaises. J'ai moi-même employé le sulfate d'alumine dans diverses conditions, mais j'ai reconnu qu'à côté d'avantages réels ce composé présente des inconvénients sérieux.

Le phosphate acide de chaux a été mis en usage à Cuba, depuis 1860, et surtout pendant la campagne de 1863, dans les usines de M. de Aldama, par M. Switft, raffineur américain très-distingué, et j'ai, vers cette époque, décrit le procédé dont il se servait.

Je crois être parvenu à employer l'alumine de manière à produire une défécation presque absolue sous le point de vue industriel, et surtout à éliminer les matières les plus résistantes et les plus nuisibles à la fois. Le composé dont je fais usage est le phosphate acide d'alumine; après l'avoir introduit directement dans le jus de la canne à sucre, je traite celui-ci par la chaux; il se forme alors de l'alumine libre et du phosphate de chaux. Les réactions propres et résultantes du phosphate acide d'alumine, de l'alumine, du phosphate de chaux et de la chaux ajoutée en léger excès, déterminent l'élimination des matières colorantes, des corps azotés, etc., de telle sorte qu'il ne reste plus dans la liqueur que quelques-uns des sels qui accompagnent normalement le sucre dans le vesou. Cette défécation peut être comparée à celle que produirait le sous-acétate de plomb, mais elle n'en a pas les inconvénients.

2° *Séparation de l'eau*. — Pour séparer l'eau que renferme le jus purifié, j'emploie le froid au lieu de la chaleur. J'entrave de cette façon les réactions multiples et complexes qui, sous l'influence simultanée de l'air, de l'eau et de la chaleur, intervenant entre les diverses matières que le jus renferme, déterminent l'altération du sucre; au moyen d'un refroidissement énergiquement produit dans des appareils convenables, je trans-

forme le jus sucré en un magma formé par le mélange d'eau réduite à l'état de petits glaçons et d'un sirop plus ou moins dense, suivant les conditions de l'opération. Pour séparer ce mélange, j'ai recours aux appareils à force centrifuge, et je termine en évaporant rapidement le sirop dans un appareil à cuire dans le vide.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur un nouveau moyen de découvrir la paraffine dans la cire d'abeilles ; par M. PAYEN.

Dans le numéro de juin dernier, nous avons fait connaître l'emploi de l'acide sulfurique et de l'éther comme moyen de constater la présence de la paraffine dans la cire; M. Payen conseille aujourd'hui d'avoir recours au point de fusion. La cire mélangée de paraffine fond à $+ 48$ degrés, tandis que le point de fusion de la cire jaune normale du commerce varie entre $61 \frac{1}{2}$ et 62 degrés. La paraffine a pour caractère d'abaisser le point de fusion de la cire d'abeilles. En effet, toutes les paraffines de diverses provenances ont un point de fusion inférieur à 62 degrés. La paraffine du Boghead fond à 42° ; celle du goudron de tourbe à $49^{\circ},5$; celle de pétroléum à 48° . La paraffine du schiste d'Autun a un point de fusion égal à 49° . Du reste d'après les observations de M. Payen, la fusibilité de la paraffine varie chaque fois qu'on la distille; toujours dans le produit distillé, le point de fusion s'est abaissé si l'on n'a poussé la distillation qu'à la moitié ou aux $\frac{2}{3}$; toujours la paraffine qui reste comme résidu, présente un degré plus haut de fusibilité. M. Payen a remarqué de plus que lorsqu'on la saponifie au moyen de la potasse caustique, et, qu'après avoir concentré le produit à siccité, on traite la matière par l'éther ordinaire, ce dissolvant en extrait la paraffine qui n'est pas saponifiée. (*Bull. de la soc. d'agric.*)

Sur une falsification de l'opium; par M. LANDERER.

M. Landerer signale une falsification de l'opium, qui prend d'année en année plus d'extension, celle que l'on fait avec de petits raisins finement écrasés. Il signale aussi celle de l'opium avec du raisin et du salep. Toutes ces falsifications, d'après M. Landerer, se font en Orient même. Ce sont principalement les juifs qui s'occupent de la préparation de cet opium artificiel ou falsifié dans l'Asie mineure, principalement à Smyrne. Ces fraudeurs d'opium achètent aux Turcs l'affion le plus mauvais et comme les pains d'opium sont très-mous à l'état frais, ils les malaxent avec de la poudre grossière de salep, et en forment des pains d'opium qui se séchent facilement et forment des masses dures, qui après entière dessiccation se laissent facilement briser. Quand on prépare des teintures avec un semblable opium, il se gonfle tellement dans le flacon, qu'on ne peut en enlever la masse, dans laquelle on peut reconnaître le salep par la teinture d'iode, à cause de l'amidon qu'il contient. La présence de la glucose se reconnaît par la réduction de la solution cupro-potassique; et par l'examen microscopique, on peut facilement distinguer les pelures du raisin, qui proviennent du *Vitis aphyrena*. (*Journ. d'Anvers.*)

Sur une solution alcaline de térébenthine pour le pansement des plaies; par M. WERNER.

| | |
|---------------------------------|------|
| Térébenthine de Venise. | 100 |
| Bicarbonate de soude. | 25 |
| Eau distillée. | 1000 |

On fait digérer pendant cinq ou six jours au bain-marie, à une température de 70 à 75 degrés; on filtre ensuite.

On obtient par ce moyen une espèce de savon de térébenthine plus soluble dans l'eau que la térébenthine prise isolément. Cette solution est d'un prix très-minime, et a été employée par M. Werner dans l'établissement industriel de M. M. Dollfus, à Mulhouse, qui compte de 3 à 4,000 ouvriers.

M. Werner a fait des essais comparatifs entre le pansement

au cérat, à la glycérine, etc., et celui avec cette solution de térébenthine et il a observé que, par ce moyen, il faut en moyenne aux plaies traumatiques, chirurgicales ou autres, un tiers moins de temps pour se cicatriser. Chez quelques individus elles guérissent avec une rapidité réellement étonnante; la plaie est toujours propre et de bel aspect; et la quantité de pus presque insignifiante.

Le mode de pansement est très-facile et très-simple; voici comment on procède : On trempe une compresse pliée en huit dans le liquide térébenthiné, on en couvre la plaie entièrement, et on enveloppe le tout d'un morceau de taffetas gommé pour empêcher une dessiccation trop rapide. Toutes les quatre ou cinq heures, le malade lui-même ou une autre personne humecte de nouveau la compresse avec une éponge imbibée de liquide à pansement.

De la sorte, il n'est besoin ni de charpie, ni de linge troué, ni de tout l'attirail des pansements ordinaires au cérat. (*Bull. therap.*)

Sur l'utilisation de la saumure; par M. A. WHITELOW.

M. Whitelaw a eu l'idée d'utiliser la saumure provenant des salaisons de viande et de la convertir en une espèce de bouillon en tablettes, très-sain et très-nutritif. Son procédé repose sur la dialyse et constitue la première application pratique des phénomènes découverts par Graham. Voici comment il opère : Il prend un certain nombre de vessies munies de cols et de tampons de gutta-percha; puis il les remplit de saumure préalablement filtrée, et les suspend, par rangées, dans des cuves contenant de l'eau. Cette eau est renouvelée une ou deux fois par vingt-quatre heures, pendant que l'opération s'accomplit. Au bout de trois ou quatre jours, presque tous les sels (chlorure de sodium et nitrate de potasse) renfermés dans la saumure ont effectué leur départ, et le liquide restant dans les vessies n'est plus qu'un jus de viande presque pur et, en tous cas, parfaitement sain. Les vessies jouent donc là le rôle de dialyseurs; le produit qu'elles fournissent peut être employé sans autre préparation, ou être concentré pour être amené à une plus grande richesse

nutritive ; il est mis ensuite dans des boîtes hermétiquement fermées, c'est là une ressource précieuse pour les hôpitaux, pour la marine et pour les armées en campagne. (*Mon. scient.*)

Sur la conservation des viandes ; par M. MORGAN.

Ce procédé qui rappelle à la fois celui de M. Gannal et celui que pratique en grand maintenant M. de Lignac, s'exécute sur l'animal entier. Celui-ci est abattu par un coup sur la tête qui perce le cerveau. La poitrine est ouverte, le cœur est mis à nu, les deux ventricules sont incisés. Le sang s'échappe aussitôt ; quand il a fini de couler, on introduit un tuyau dans le ventricule gauche jusqu'à l'aorte ; ce tuyau bien fixé est en rapport par un robinet avec un tube flexible de 7 à 8 mètres, aboutissant à un tonneau élevé contenant de la saumure bien filtrée, additionnée d'azotate de potasse ; cette première injection lave les vaisseaux ; une seconde les remplit du liquide conservateur qui est l'un de ceux ordinairement employés. L'opération dure quelques minutes. (*Les mondes.*)

Sur la préparation du biscuit de viande ; par M. GAIL-BORDES.

M. Gail-Bordes a introduit un notable perfectionnement dans la conservation des matières alimentaires. Voici comment il conseille de préparer le biscuit de viande : la viande, séparée des os, est hachée, puis bouillie avec de l'eau jusqu'à ce que toutes les parties solubles se soient dissoutes ; on enlève alors la graisse et les fibres insolubles, et l'on évapore le liquide jusqu'à consistance sirupeuse. On ajoute à ce sirop de la farine de blé, de manière à faire une pâte épaisse que l'on cuit comme le pain ordinaire. Ce biscuit se conserve longtemps et constitue un excellent aliment concentré, qui peut être très-utile pour l'approvisionnement des armées, etc.

Cette préparation est d'une excellente qualité ; la substance animale s'y trouve dans un parfait état de conservation. La fécule de la farine ne subit aucune altération, ce qui ne man-

querait pas d'arriver en présence d'une substance animale en putréfaction.

M. Gail-Bordes a obtenu, à l'exposition de Londres, l'un des cinq grands prix fixés par la classe des substances alimentaires, (*Bull. soc. chim.*).

T. G.

L'homœopathie au Sénat.

L'homœopathie a obtenu dans ces derniers jours la plus haute faveur que puisse ambitionner un système nouveau qui aspire à s'imposer au public, celle d'une discussion publique dans une grande assemblée, dans le premier corps politique du pays, au Sénat; jamais pareil honneur n'avait été fait à un système médical.

Des hommes particulièrement honorables, sincères, ont pris en main la défense de l'homœopathie qui n'était point attaquée, et au nom de la liberté ont demandé pour les médecins homœopathes la création de chaires, de services spéciaux dans les hôpitaux, ou en d'autres termes le privilège d'enseigner en dehors des conditions imposées aux médecins en général.

Ces prétentions ont donné lieu à deux très-remarquables discours pleins d'esprit et d'utiles enseignements. Nous regrettons que la nature purement scientifique de notre journal ne nous autorise pas à reproduire in extenso une discussion dont nos lecteurs auront d'ailleurs pu prendre connaissance dans les journaux, qui ont rendu compte de la séance du Sénat du samedi 1^{er} juillet, il nous suffira de rappeler que dans le premier de ces discours, M. le Sénateur Dumas a cherché à faire comprendre à l'honorable assemblée en quoi consiste l'homœopathie. L'illustre savant n'a pas craint de s'attaquer à la doctrine elle-même, il a signalé les procédés extra scientifiques dont elle fait usage pour exagérer son importance dans le public.

Dans le deuxième, M. le procureur général Dupin, avec cette verve qu'on lui connaît et le sens pratique des affaires qui sont le caractère particulier de son talent, a réclamé l'exécution de la loi; il a fait remarquer que la liberté du médecin est entière,

que rien ne s'oppose, lorsqu'il est en possession de son titre, à ce qu'il adopte telle ou telle doctrine, qu'il administre tel médicament fût même un globule insignifiant, qu'il n'y a point de médecine officielle, et que vouloir introduire en quelque sorte d'autorité l'homœopathie dans le corps enseignant, dans les académies et dans les hôpitaux serait excéder la limite de la liberté et de la protection qui sont dues à toute doctrine, à tout système reconnu inoffensif.

C'est par ses œuvres, par le talent et les succès de ceux qui la pratiquent, que l'homœopathie doit s'imposer; toute prétention contraire au droit commun doit être repoussée, entre autres, celle qu'élèvent les médecins homœopathes de préparer et de vendre eux-mêmes les globules qu'ils prescrivent; prétention aujourd'hui condamnée par la jurisprudence des tribunaux comme l'a rappelé M. le procureur général; c'est par ce côté surtout, la préparation et le débit des médicaments, que la discussion qu'a occupé le sénat se rattache à la pharmacie et que nous avons cru utile d'y revenir, afin de dissiper les doutes qui pourraient exister encore dans l'esprit de quelques pharmaciens, sur leurs droits et leurs devoirs vis-à-vis de l'homœopathie.

Nous n'avons pas à discuter la médecine homœopathique, ni le principe fameux sur lequel elle repose, *similia similibus curantur*. Nous sommes, comme pharmaciens, affranchis de toute responsabilité quant aux doctrines médicales; la nôtre doit être de préparer et de donner religieusement ce que le médecin, homœopathe ou non, a prescrit; il doit suffire au pharmacien que la prescription soit faite dans la forme légale et d'une manière intelligible, ce qu'il a toujours le droit d'exiger. Il peut alors, sans encourir ni blâme ni ridicule, prêter le concours de son art à des systèmes médicaux, lors même qu'ils ne lui paraîtraient pas fondés en raison, s'il est certain d'ailleurs que le médicament qu'il livre n'est point demandé par erreur ou dans une intention coupable. Il ne doit pas oublier non plus, lorsqu'il s'agit d'homœopathie, qu'un médecin sérieux peut avoir quelquefois intérêt à dissimuler une expectation rationnelle sous les apparences d'une médication active, soit par condescendance pour son malade, soit par tout autre motif qu'il n'est pas obligé de faire connaître.

Tous les pharmaciens, du reste, savent comment on prépare les médicaments homœopathiques et aucun n'ignore qu'ils sont tirés de la matière médicale ordinaire; mais, en général, le principe médicamenteux s'y trouve réduit par des triturations ou des dilutions répétées, à un état d'atténuation tel que dans la plupart des cas, les réactifs les plus sensibles ne sauraient en accuser la présence dans les composés administrés au malade, circonstance particulièrement rassurante pour la conscience du pharmacien, au point de vue des accidents qu'il pourrait avoir à redouter; on n'est point autorisé à dire que de semblables produits renferment réellement un principe médicamenteux puisqu'il est impossible d'en constater l'existence, mais l'homœopathie ne raisonne pas ainsi; pour lui la matière n'est rien en quelque sorte, il admet volontiers que l'énergie du médicament est ou n'est point en raison inverse de la quantité du principe actif qu'il renferme, et que sa propriété curative se multiplie par le nombre des triturations et des divisions qu'il a subies.

C'est là le point culminant de la doctrine, qui échappe à l'intelligence et par lequel elle touche au merveilleux, c'est là aussi ce qui lui a valu ses succès dans le monde, non-seulement dans le monde des malades et des faibles d'esprit, mais aussi parmi beaucoup d'hommes de mérite et d'intelligence qui, sans avoir une foi très-vive dans l'homœopathie, trouvent un certain plaisir à mettre les reproches qu'on lui adresse en opposition avec les erreurs dont sont entachés bien des systèmes qui ont prévalu à diverses époques dans la médecine. Ces derniers patronnent l'homœopathie par la parole, mais n'en usent pas pour eux-mêmes, ils ont recours pour leur usage particulier à la médecine ordinaire, à la médecine d'observation, qui peut bien varier dans ses explications et ses procédés thérapeutiques, suivant l'état général des connaissances humaines, mais qui se perfectionne chaque jour par l'expérience et le raisonnement en suivant la marche des autres sciences naturelles et en s'éclairant de leur lumière.

Pour connaître tout à fait l'esprit de la méthode, le pharmacien ne doit pas ignorer que les médicaments homœopathiques sont antipathiques aux médicaments du codex et aux drogues

médicinales ordinaires dont ils tirent leur origine, qu'ils doivent être conservés à part, loin du contact et même du voisinage de celles-ci ; on risque dans le cas contraire, de voir leur vertu médicatrice s'affaiblir ou s'éteindre même complètement. Cette prétention si extraordinaire qu'elle paraîtra sans doute à beaucoup de personnes une plaisanterie imaginée contre l'homœopathie, est très réelle cependant et a dû être plusieurs fois constatée par des procès-verbaux.

Nous ne pensons pas néanmoins que le pharmacien soit tenu de déférer à une semblable prescription, il a pour se soustraire à cette exigence ridicule, une autorité supérieure à celle du médecin, l'autorité de la loi qui règle la tenue de son officine et l'oblige, entre autres choses, à avoir dans sa pharmacie certains médicaments du Codex, spécialement désignés.

Quelques pharmaciens, pour s'affranchir de cette difficulté, renoncent volontairement à la vente des médicaments ordinaires et se livrent exclusivement à la spécialité homœopathique. Cette manière d'agir, qui n'aurait pas d'inconvénient sérieux dans une grande ville où les pharmaciens abondent et où le public peut facilement se procurer chez un autre pharmacien ce que son voisin aurait refusé de livrer, ne serait pas tolérable pratiquement dans une localité où il n'y aurait qu'un pharmacien ni même dans le cas où il y en aurait plusieurs s'ils étaient éloignés les uns des autres. Dans tous les cas, elle n'est pas légale ; le pharmacien est institué par la loi non pas en vue de tel ou tel système médical, mais afin que la population toute entière trouve dans son officine les médicaments qui peuvent lui être prescrits.

Si, comme le dit avec tant d'autorité M. le procureur général Dupin, la médecine est une aux yeux de la loi, sans accepter de système, la pharmacie doit être une également ; l'officine du pharmacien doit être un arsenal ouvert à tous les hommes de l'art, où chacun doit pouvoir trouver l'arme qui lui est nécessaire pour combattre à sa manière la maladie contre laquelle il lutte.

Les médicaments homœopathiques ne sont pas au Codex, il est vrai, mais ils pourraient y être, peut-être y seront-ils un jour, lorsqu'ils auront comme ceux qui en font partie, conquis

leur place par une notoriété suffisante, lorsque la pratique médicale les aura signalés comme utiles, comme fréquemment employés, il faudra bien alors qu'ils s'habituent à vivre avec leurs confrères du Codex, peut-être alors en effet prendront-ils leurs vertus spécifiques? jusque là, en dehors comme en dedans du Codex, ils doivent rester soumis au régime légal, c'est-à-dire que les pharmaciens seuls ont le droit, mais aussi le devoir de les préparer, de les conserver et de les délivrer dans les conditions prévues par la loi.

A. B.

Exposition universelle de 1867.

Nous croyons devoir informer nos lecteurs que les diverses industries qui se rattachent à la pharmacie par la préparation des médicaments, la fabrication des produits chimiques, la construction des appareils ou ustensiles employés en pharmacie seront représentés à l'exposition universelle de 1867.

Les industries pharmaceutiques sont particulièrement rangées dans les classes 44 et 51. Comprenant, la classe 44, les produits chimiques et pharmaceutiques savoir :

Acides, alcalis, sels de toutes sortes, sel marin et produits de l'exploitation des eaux mères.

Produits divers des industries chimiques, cires et corps gras, savons et bougies;

Matières premières de la parfumerie, résines, goudrons et corps dérivés; essences et vernis, enduits divers, cirages;

Produits de l'industrie du caoutchouc et de la gutta-percha, matières tinctoriales et couleurs.

Eaux minérales et eaux gazeuses naturelles ou artificielles;

Matières premières de la pharmacie, médicaments simples et composés.

La classe 51 comprend, le matériel des arts chimiques, de la pharmacie, de la tannerie savoir : ustensiles et appareils de laboratoire, appareils et instruments destinés aux essais industriels et commerciaux.

Matériel et appareils des fabriques de produits chimiques, de savons, de bougies. Matériel et procédés de la fabrication des

essences; des vernis, des objets en caoutchouc et en gutta-percha.

Matériel et appareils des usines à gaz.

Matériel et procédés de blanchisserie.

Matériel de la préparation des produits pharmaceutiques.

Matériel des ateliers de tannerie et de mégisserie.

Matériel et procédés de verreries et des fabriques de produits céramiques.

Les membres du comité d'admission sont pour la classe 44 :

MM. Balard, membre de l'Institut, rue de l'Ouest, 72.

Daguin, rue Geoffroy-Marie, 5.

Deville (Henri Sainte-Claire), membre de l'Institut, rue de Madame, 47.

Fourcade, fabricant de produits chimiques, quai de Javelle. (Grenelle).

Wurtz, professeur à l'École de Médecine, rue Saint-Guillaume, 27.

Pour la classe 51 :

MM. Berthelot, professeur au Collège de France et à l'École de Pharmacie, rue Monsieur-le-Prince, 25.

Bussy, membre de l'Institut, directeur de l'École de Pharmacie, rue de Rivoli, 132.

Cahours, essayeur à la Monnaie, professeur à l'École Centrale, quai Conti, 11.

Frémy, membre de l'Institut, professeur au Muséum d'histoire naturelle et à l'École polytechnique, rue Cuvier, 57.

Girard, fabricant, rue du Théâtre, 105, (Paris-Grenelle).

Grandeau, docteur ès-sciences, rue Saint-Placide, 29.

Conformément à l'arrêté de la Commission Impériale en date du 31 juillet dernier. « Les producteurs français qui se proposent d'exposer, pourront dès le 5 août 1865 adresser leur demande d'admission au Commissaire général (M. le conseiller d'État Leflay), en remplissant et signant le bulletin dont le modèle est annexé au règlement (la pièce 0).

« Les bulletins de demande d'admission sont délivrés gratuitement à Paris de dix heures à midi à dater du 5 août : 1^o au Palais de l'Industrie, Champs-Élysées, porte n^o IV; 2^o à l'Hôtel de ville; 3^o à la Chambre de Commerce; 4^o au tribunal de

« Commerce. Dans les départements ces mêmes bulletins seront
« délivrés gratuitement par les soins des comités départementaux
« à instituer avant le 25 août 1865. »

Les producteurs sont tenus de faire leur demande d'admission
avant le 31 octobre 1865.

Les demandes qui parviendraient au Commissaire général
après le 31 octobre, ne pourront être accueillies que par autori-
sation spéciale de la Commission Impériale. Chaque expo-
sant français recevra avant le 31 décembre 1865, un bulletin
portant son numéro d'ordre, l'espace mis à sa disposition et l'ad-
resse qui devra être placée sur les colis à expédier.

A. B.

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL

*De la séance de la Société de pharmacie de Paris,
du 3 août 1865.*

Présidence de M. ROBINET.

Le procès-verbal de la dernière séance est lu et adopté.

La correspondance manuscrite comprend :

1^{re} Deux lettres de MM. les sénateurs Dumas et Dupin qui
remercient la Société des sentiments qu'elle a exprimés à l'oc-
casion des deux discours qu'ils ont prononcés le 1^{er} juillet der-
nier, au sénat, sur l'exercice de la médecine homœopathique.

Voici la lettre de M. le sénateur Dumas :

« Monsieur le Président et cher Collègue.

« J'ai été fort sensible à la manifestation de la Société de
« pharmacie et à la démarche de son savant président. Les sen-
« timents qu'il veut bien me faire connaître, il m'a depuis long-
« temps accoutumé à y compter. Je l'en remercie une fois de
« plus et je le prie de me servir d'interprète auprès des membres
« de la Société.

« J'ai essayé de faire comprendre comment l'illusion, le char-
« latanisme, et les plus déplorables connivences avaient pu con-
« duire l'homœopathie au degré de retentissement auquel elle

« est parvenue. Je serais très-heureux si cette campagne au profit
« de la vérité obtenait, en effet, tout le succès que vous en
« attendez. Mais, en ce qui me concerne, je serai toujours prêt
« à traiter la question à fond. Je n'ai fait que l'effleurer. »

Veillez agréer, monsieur le président et cher collègue, l'ex-
« pression nouvelle de mes sentiments bien affectueux. »

A. DUMAS.

Ces deux lettres sont accompagnées d'un certain nombre d'exemplaires des discours imprimés, destinés à être distribués à chaque membre de la Société; 2° Une lettre de M. Gonod pharmacien à Clermont-Ferrant, qui remercie la Société de l'avoir nommé membre correspondant; 3° Une lettre de M. Guyot secrétaire du neuvième congrès des pharmaciens de France qui invite la *Société de Pharmacie* de Paris à se faire représenter au Congrès pharmaceutique qui se tiendra cette année à Rennes, les 16, 17 et 18 août prochain; 4° Un mémoire de M. Leclerc pharmacien à Seurre (Côte-d'Or) intitulé : *Historique des origines de l'alchimie*. Renvoyé à l'examen de M. Durozier.

La correspondance imprimée comprend :

1° Le compte rendu de la dernière séance de la Société des amis des sciences; 2° L'hydrologie de la Pointe-à-Pitre par M. Cuzent. (Renvoyé à l'examen de M. Robinet.) 3° Une livraison du dictionnaire de pharmacie espagnole publié à Madrid; 4° Deux numéros de la revue d'hydrologie médicale; 5° Deux numéros du *journal de Pharmacie de Philadelphie*; 6° Un numéro du *journal de Pharmacie de Lisbonne*; 7° Le *journal de Pharmacie et de Chimie*; 8° Le *journal de Chimie Médicale*; 9° Le règlement de la *Société Médicale* de Dijon.

M. Vée fait hommage à la Société de la thèse qu'il a soutenue devant la Faculté de médecine de Paris intitulée : recherches chimiques et physiologiques sur la fève du Calabar.

M. Vigier dépose au nom de M. Pontier un mémoire sur les perfectionnements qu'il a apportés à l'érorateur Kessler.

M. Bussy signale, parmi les communications faites à l'Institut un mémoire de M. Deschamps d'Avallon sur la composition et les effets de la liqueur d'absinthe.

A propos de cette communication M. Guibourt fait observer

que souvent l'alcool des liquoristes contient de l'esprit de bois, lequel est plus préjudiciable à la santé que l'alcool de vin.

M. Gauthier de Claubry ne croit pas ce mélange habituel, attendu qu'une proportion de 2 pour 100 seulement d'alcool méthylique rendrait la liqueur impotable.

Sur la proposition de M. le président, la Société désigne comme commissaires pour le prix des thèses MM. Boudet, Regnaud, Mayet, Marais et Vée.

M. Guibourt annonce que M. BECHERT directeur de l'Association des pharmaciens autrichiens, lui a transmis une notice de M. le professeur SCHROFF, sur la substitution qui a eu lieu à Constantinople de la racine *d'aconitum-ferox* à celle de Jalap. Cette substitution a causé la mort de plusieurs personnes.

La notice de M. Schroff est trop étendue pour qu'il en soit donné lecture, mais elle sera publiée par extrait dans le *Journal de Pharmacie*. On y trouve, entr'autres faits importants, une explication très-plausible de la grande différence qui existe dans l'énergie toxique des différentes *aconitines* obtenues dans les fabriques de produits chimiques.

M. Mayet lit un rapport sur les travaux de M. Roucher pharmacien principal de l'hôpital militaire du Gros Caillou, candidat au titre de membre titulaire de la Société. L'élection est fixée au mois d'octobre prochain.

M. Robinet donne communication d'un mémoire sur la nature de l'air tenu en dissolution dans les eaux de la Seine, mêlées à l'eau des égouts.

Les eaux de la Seine, même celles qui sont altérées au plus haut degré par le mélange des eaux impures des égouts, ne sont pas dépouillées d'air respirable au point qu'on puisse attribuer à ces modifications une mortalité quelconque des poissons. D'ailleurs ces causes d'altération sont permanentes, et la mortalité des poissons, si tant est qu'on l'ait observée, ne l'a été que très-rarement.

M. Robinet fait connaître ensuite les premiers résultats qu'il a obtenus de l'étude des eaux puisées à différentes profondeurs au point de vue de leur aération. Il semble qu'il n'a pu être apprécié aucune différence dans la quantité d'air dissoute dans

les eaux du lac de Genève, puisées à la surface, à 5 mètres et à 15 mètres au dessous de sa surface.

Les deux communications de M. Robinet donnent lieu à une discussion à laquelle prennent part, MM. Boudet, Gauthier de Claubry, Chatin et Poggiale,

M. Boudet a pu constater depuis longtemps que les eaux des égouts modifiaient beaucoup les eaux de la Seine au point de vue de leur teneur en oxygène, tandis que les eaux des rivières dans lesquelles se développent des végétaux sont toujours plus oxygénées par suite de la décomposition du gaz carbonique sous l'influence des forces vitales.

MM. Gauthier de Claubry, Chatin et Poggiale, confirment les observations de M. Boudet.

M. Robinet après avoir rappelé les expériences de M. Morren sur la composition des gaz renfermés dans les eaux stagnantes annonce qu'il a entrepris sur les eaux courantes des analyses analogues qui lui permettront alors de généraliser les faits annoncés aujourd'hui.

La séance est levée à trois heures et demie.

CHRONIQUE.

Par décret en date du 8 août 1865, rendu sur la proposition du ministre de l'Instruction publique, une chaire de chimie organique a été créée au collège impérial de France. Par le même décret, M. Berthelot, membre de l'Académie impériale de médecine, a été nommé professeur titulaire de cette chaire.

— Par décret en date du 13 août 1865, rendu sur la proposition du ministre de l'Agriculture, du commerce et des travaux publics, M. Bouis, chef des travaux chimiques à l'Académie de médecine a été nommé chevalier de la légion d'honneur.

— Par décret impérial, du 14 août 1865, les pharmaciens militaires dont les noms suivent ont été nommés ou promus dans l'ordre impérial de la Légion d'honneur :

Au grade de commandeur : M. Boggiale, pharmacien-inspecteur, membre du conseil de santé de l'armée.

Au grade d'officier : M. Gillet, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Martin.

Au grade de chevalier : M. Coudere, pharmacien-major, M. Gosselin, pharmacien-major en retraite, M. Delzenne, ancien pharmacien militaire.

REVUE MÉDICALE.

Sur la cristallisation de l'urée à la surface de la peau dans l'urémie, par M. Le Dr. HIRSCHSPRUNG.

Si l'on connaît assez bien aujourd'hui la série des accidents provoqués par la rétention prolongée d'urine, et mieux encore par des altérations considérables de la sécrétion urinaire, il s'en faut que l'on soit d'accord sur la cause prochaine des symptômes dont l'ensemble constitue l'urémie. Que l'urée retenue dans le sang, se transforme le plus souvent en carbonate d'ammoniaque, selon la théorie de Frerichs, et constitue un empoisonnement spécial, c'est ce qui paraît résulter en effet de l'analyse d'un grand nombre de faits ; mais la présence de l'urée dans le sang est aussi un fait démontré, et il est intéressant de suivre les migrations de ce principe organique du sang dans les autres parties de l'économie animale.

La cristallisation de l'urée à la surface de la peau paraît avoir été signalée pour la première fois par Drasche, de Vienne, qui l'avait observée chez des cholériques dans la période typhoïde. (On sait que l'arrêt de la sécrétion urinaire, ou du moins sa diminution très-notable, et que la présence de l'albumine dans ce liquide sont des symptômes constants dans le choléra.) Des observations analogues sont attribuées par l'auteur de l'article que nous empruntons à la *Gazette hebdomadaire de chirurgie et de médecine* (1865, 18 août) à M. Schottin en 1851 et 1853. M. Treitz a également observé des cristallisations d'urée sur la peau dans deux cas d'arrêt de la sécrétion urinaire.

M. Hirschsprung en a déjà fait connaître un cas en 1858 (*in hospitals tidende*, traduit dans *Dublin hospital gazette* 1860).

Plusieurs faits du même genre s'étant ensuite présentés successivement à son observation, il les a réunis dans un travail qui a été publié dans *l'Ugeskrift for Laeger* (21 janvier 1865), puis traduit en anglais par M. W. D. Moore (*the Dublin medical Press*, 3 et 10 mai).

Les cinq malades qui forment la base de ce travail ont succombé à des maladies diverses des voies urinaires, cancer de la vessie et hydronephroce, cystite, hématurie et albuminurie, maladie de la prostate, suppuration des reins, mais qui ont eu toutes pour effet d'apporter un trouble grave à l'émission ou à la sécrétion de l'urine.

Ils ont présenté outre les effets locaux et directs de la maladie propre, tout ou partie, des phénomènes généraux de l'urémie : Frissons répétés, fièvre, fréquence et petitesse du pouls, douleurs lombaires, musculaires, arthralgie, gonflement et suppuration des articulations, éruptions diverses et érysipèles à la peau ; céphalalgie ; délire, assoupissement, coma ; soubresauts de tendons, convulsions, hoquet, vomissements, diarrhée ou constipation ; etc.

« Chez le premier malade, le nez, les sourcils, les tempes et le cou étaient comme saupoudrés d'une poussière fine, blanche, sans apparence cristalline, assez adhérente à la peau. Il n'y avait pas de transpiration appréciable ».

« La poussière recueillie paraissait amorphe sous le microscope. Elle était soluble dans l'eau. La moitié de la solution fut traitée par le nitrate de mercure, qui produisit un précipité blanc, dense, lequel fut redissous par l'addition d'une solution de sodium. On ajouta à l'autre moitié quelques gouttes d'une solution d'acide oxalique ; on obtint ainsi des cristaux d'oxalate d'urée présentant la forme circulaire et une autre forme (qui n'est pas spécifiée). »

Chez le second malade « la peau des tempes et des commissures palpébrales était parsemée de petits cristaux blancs, ayant l'apparence d'un duvet très-fin. Toute la face présentait un reflet huileux. »

Chez le troisième « à la face, notamment au front, aux tempes

et autour des yeux et sur la poitrine, on voyait un dépôt blanc formé par une infinité de très-petites granulations. La peau tout autour était grasse au toucher et paraissait recouverte d'un vernis gras... L'examen chimique, fait par le D^r L. Salomonsen, démontra que ce dépôt était formé par de l'urée. »

État analogue de la face entière chez le quatrième malade; enfin chez le cinquième, « à la face, notamment aux paupières supérieures et au nez, on voit un grand nombre de corpuscules cristallins qui sont enlevés avec soin et dissous dans l'eau. La solution traitée par le nitrate de mercure et l'acide oxalique, donne les réactions de l'urée. »

Cette cristallisation selon la remarque de M. Hirschprung, n'apparaît qu'à une époque peu éloignée de la mort. Dans tous les cas qui précèdent, les malades ont succombé dans les quarante-huit heures. Ceci tient, sans doute, à ce que les exhalations cutanées sont ordinairement fort peu abondantes chez les sujets atteints d'affections des reins. L'exsudation d'urée commence à se faire quand ce principe est accumulé dans le sang, et n'est plus éliminée ni par la sécrétion urinaire, ni par les vomissements, ni par la diarrhée qui s'arrête généralement et est remplacée par la constipation quelque temps avant la mort.

Cette exsudation se fait presque toujours d'une manière exclusive par les points où la peau est garnie de poils, à la tête, au cou, au thorax. Elle n'est souvent accompagnée d'aucune trace de sueur. Cette circonstance tend à prouver qu'elle se fait, comme le pensait Drasche, par les glandes sébacées. Les observations 2 et 3 mentionnent, du reste, expressément qu'une exsudation graisseuse abondante recouvrait la face.

Ces cristallisations ont été observées généralement dans les cas d'affections rénales aiguës. On ne les rencontre pas chez les malades atteints d'albuminurie confirmée (maladie de Bright), ce qui tient probablement à ce que dans ces cas, les émonctoires supplémentaires (affection intestinale, hydropisies) débarrassent l'économie d'une partie de l'urée contenue dans le sang.

Sur la liqueur d'absinthe ; par M. DESCHAMPS (d'Avallon)

L'auteur a fait des analyses de cette liqueur et il tire de ses études les conclusions suivantes :

Cette liqueur ne contient aucune substance réellement dangereuse. L'absinthe est un alcoolat coloré avec des suc d'épinards, d'ortie, etc., mais le végétal absinthe ne sert jamais à cet usage.

L'indigo et le curcuma qui ont été employés quelquefois pour la colorer, sont complètement inoffensifs.

Les traces de cuivre qu'on y rencontre quelquefois ne peuvent être attribuées qu'à l'action de la liqueur sur les robinets de laiton qui sont adaptés aux bidons des cantinières, ou à de petits tonneaux, ou bien encore aux vases dont se servent les débitants et quelques fabricants, et non à l'introduction du sulfate de cuivre dans cette liqueur. C'est d'ailleurs la seule interprétation qui puisse être admise pour expliquer les traces de cuivre que nous avons trouvées dans une partie des liqueurs que nous avons analysées.

L'absinthate de potasse n'existe pas dans cette liqueur et ne peut en aucune manière exercer sur l'économie des effets nuisibles.

L'action que cette liqueur exerce sur les buveurs ordinaires ne peut être attribuée qu'à l'alcool qu'elle renferme, et, toutes choses égales d'ailleurs, elle ne grise pas plus que les autres liqueurs.

La chaleur que la personne qui boit de la liqueur d'absinthe sans eau ressent sur la membrane muqueuse de l'estomac est due à l'action instantanée de l'alcool que cette liqueur contient, et si cette personne n'est pas immédiatement placée sous l'influence de l'ivresse qu'elle éprouve dans une autre circonstance, c'est parce que l'absorption est retardée par suite de cette action.

Un verre d'absinthe pris par hasard ne peut exercer aucune influence fâcheuse sur l'état mental du buveur.

Le danger réel qu'elle présente réside dans sa saveur sucrée qui est due aux essences d'anis et de badiane, et qui ne laisse pas dans la bouche cette sensation pâteuse et désagréable qui succède toujours à l'ingestion des liquides qui contiennent du

sucré ; dans la propriété qu'elle a d'étancher la soif et de déterminer des sensations agréables qui exercent d'une manière impétueuse le buveur d'absinthe à retourner chez le marchand de liqueurs.

Celui qui aurait la force de résister à la tentation, et de ne prendre qu'un verre d'absinthe par jour, ne serait pas plus exposé qu'avec les autres alcooliques.

Les effets funestes qu'on a constatés chez les buveurs de ce liquide ne peuvent être attribués en aucune manière à l'absinthe végétale, puisque celui qui boit dix verres de cette liqueur n'est pas sous l'influence des principes aromatiques de l'absinthe, qui est généralement employée pour faire une bouteille de tisane.

L'état d'abrutissement auquel arrive fréquemment le buveur d'absinthe est très-facile à comprendre. En effet, celui qui boit 3, 5, 6, 8, 10, 20, 30 verres de cette liqueur par jour, est sous l'influence de 90, 150, 180, 240, 300, 450, 600 et 900 centimètres cubes d'alcool à 43,2, 45,6, 56,4, 61,2, 61,6, 61,8, 65,8 et 69,2 degrés centésimaux.

On ne peut supposer qu'un verre d'absinthe, qui ne contient au plus que 75 milligrammes de principes aromatiques, puisse produire des phénomènes d'intoxication et renverser sur le carreau l'imprudent qui le boirait sans précaution.

Il est impossible d'admettre, sans commettre d'erreur, que l'essence d'anis, etc., qui s'est émulsionnée en ajoutant lentement de l'eau à la liqueur d'absinthe, puisse être la cause principale des effets morbides qu'éprouvent les buveurs.

On ne peut commencer à s'occuper de l'action que l'essence d'anis, etc., peut exercer sur les buveurs d'absinthe, qu'alors qu'ils boivent, chaque jour, une quinzaine de verres de cette liqueur, qui renferme par verre de 61 à 75 milligrammes d'essence.

Il n'est pas étonnant que l'on ait remarqué que l'absinthe des buveurs agissait sur l'économie à la manière des poisons narcotico-âcres, puisque l'alcool appartient à cette classe de poisons.

La liqueur de la Grande-Chartreuse produirait les mêmes effets que la liqueur d'absinthe, si on en buvait autant. (*Académie des sciences.*)

Méthode expérimentale pour introduire les gargarismes dans la cavité du larynx; par le D^r GUINIER, de Montpellier.

Des expériences relatives à la déglutition et aux gargarismes que j'ai récemment fait connaître, il résulte que le liquide d'un gargarisme pénètre, chez moi, très-facilement jusque sur mes cordes vocales et baigne, par conséquent, les parties les plus profondes de mon larynx, et cela, sans que j'avale une seule goutte.

Or, ce que je fais moi-même, chacun peut le réaliser, avec un peu d'exercice, tout aussi facilement que moi, ainsi que cela résulte de l'expérience en grand qui se renouvelle chaque jour actuellement dans la grande salle de gargarisation de la Raillère, à Cauterets, où de nombreux baigneurs se gargarisent, à mon exemple, pour la plus grande utilité de leur muqueuse laryngée.

Reste à savoir comment il faut s'y prendre.

Je vois beaucoup de personnes se cambrer péniblement en arrière et renverser la tête de la manière la plus fatigante; d'autres s'efforcent de produire, avec le voile du palais et la luette flottant sur la base de la langue relevée, un bruit de *glou-glou* aussi peu harmonieux qu'inutile; d'autres, enfin, respirent tranquillement pendant leur gargarisation.

Aucun de ceux-là ne se gargarise utilement, ni pour son pharynx, ni surtout pour son larynx.

Pour se gargariser de la manière la plus convenable, il faut simplement :

- 1° Relever légèrement la tête;
- 2° Ouvrir modérément la bouche;
- 3° Avancer le menton et la mâchoire inférieure;
- 4° Émettre ou avoir l'intention d'émettre le son de la double voyelle A E.

La simultanéité et la concordance de ces quatre mouvements ouvre largement l'arrière-bouche, relève le voile du palais et la luette, éloigne la base de la langue de la paroi postérieure du pharynx, et permet au liquide de s'introduire, en vertu de son propre poids, jusque dans la cavité du larynx.

La gargarisation dure ainsi tout le temps d'une longue expiration, et l'inspiration est impossible.

Les plus habiles parviennent à faire revenir l'eau par les fosses nasales (comme on le fait pour la fumée du tabac), baignant ainsi de la manière la plus complète toutes les muqueuses intéressées. Mais, dans ce cas, il faut tenir compte d'une conformation plus ou moins favorable, selon l'étendue du voile du palais ou la longueur de la luvette.

La preuve expérimentale de la pénétration du gargarisme dans le larynx est l'impossibilité de respirer.

Quiconque respire en se gargarisant opère mal ; quiconque ne peut respirer opère bien.

Un très-court exercice est nécessaire quelquefois pour apprendre à se gargariser ainsi sans avaler une goutte du liquide : moins on relève la tête, moins on éprouve le besoin d'avaler, et l'on peut de la sorte l'annihiler tout à fait ; plus, au contraire, on relève la tête en arrière, moins on est maître de sa déglutition, et l'on avale inévitablement quelques parties du gargarisme.

VIGLA.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'azoture de fer ; par M. STAHLSCHMIDT (1). — **Sur la présence de l'azote dans l'acier ;** par MM. BAKER et STUART (2). — M. Stahlschmidt a préparé l'azoture de fer par le procédé Frémy, c'est-à-dire en dirigeant de l'ammoniaque sur du protochlorure de fer contenu dans un tube en porcelaine chauffé au rouge sombre. Le produit obtenu renfermait en moyenne 11 pour 100 d'azote ce qui correspond à la forme Az Fe^+ c'est-à-dire à un ammonium dans lequel l'hydrogène est remplacé par le fer (3).

(1) *Ann. physik. chem.* t. CXXV, p. 88.

(2) *Chem. Centralbl.* 1885, p. 624.

(3) Cette formule se dégage déjà des recherches de Despretz. V. le mé

La *chaleur* à employer pour atteindre ce résultat peut être inférieure au rouge sombre, l'auteur ayant reconnu que le produit est d'autant plus azoté qu'il a été obtenu à une température plus basse, d'où il résulte que le fer et l'azote peuvent s'unir en proportions variables ainsi que l'a déjà reconnu M. Frémy (ce journ., t. XXXIX, p. 246),

Si le chlorure de fer ne se trouve qu'en couche mince dans le tube, la transformation s'opère presque instantanément et à une température fort inférieure au rouge sombre. Dans le cas contraire il faut une chaleur plus forte et alors il peut arriver qu'une partie du chlorure de fer se sublime.

Pour arriver à un azoture d'une composition constante, la règle est donc d'opérer sur du chlorure de fer étalé en couche mince et de s'en tenir strictement à la température tout juste nécessaire pour sublimer le chlorhydrate d'ammoniaque qui s'est formé.

L'opération est terminée quand il ne se volatilise plus de sel ammoniac; on laisse refroidir dans un courant d'ammoniaque gazeuse et sèche.

Le produit se présente soit en lamelles soit en poudre grise.

Tout l'azote se dégage à l'état d'ammoniaque et il reste du fer pur, lorsqu'on chauffe cet azoture dans un courant d'hydrogène. C'est ce qui explique pourquoi, à de hautes températures, on n'obtient pas de produit fortement azoté.

L'azoture Az Fe^{I} s'obtient du reste facilement au moyen du fer poreux et d'un courant d'ammoniaque; l'auteur n'a pas réussi en substituant à celle-ci de l'azote pur, pas plus qu'en traitant du sesquioxyde de fer par un mélange d'azote et d'hydrogène.

L'azoture de fer est presque toujours très-friable et se laisse facilement pulvériser; projeté à l'état de poudre dans une flamme

moire de M. Frémy, dans ce journal, tom. XXXIX, pag. 241 et 221 (année 1861),

Dans ce même mémoire se trouvent un grand nombre de faits que M. Stahlschmidt a de son côté observés; tels que la nécessité de faire intervenir l'azote à l'état naissant, la répartition inégale de l'azoture dans une même masse d'acier, la décomposition de cet azoture par l'hydrogène, la préparation du fer pur, etc.

J. N.

de gaz il brûle avec scintillation (1). A une température même modérée, il perd déjà de l'azote, mais les dernières portions ne s'en vont qu'au rouge vif; même après avoir été chauffé à la flamme du gaz, il retenait 0,9 pour 100 d'azote; le produit offre toutes les propriétés du fer doux.

L'azote qui se dégage pendant la calcination est incolore, mais il possède une odeur qui rappelle quelque peu la corne brûlée.

Bien que l'auteur attribue à l'azoture Az Fe^4 une constitution semblable à l'ammonium, il reconnaît que le *tetraferammonium* ne se comporte en rien comme un radical; il ne se combine pas avec les corps simples et demeure intact en présence de l'eau froide contenant du chlore, du brome et de l'iode; à chaud il donne lieu à un sel de fer ainsi qu'à de l'ammoniaque.

Le résidu du traitement de l'azoture de fer par l'hydrogène est du fer chimiquement pur, d'un éclat argentin; il est très-ductile et en même temps assez mou pour pouvoir être coupé au couteau. Sa densité est de 6,032.

Il est plus oxydable que le fer ordinaire et jouit à un haut degré, de la propriété de condenser de l'humidité à sa surface.

L'azoture de fer ou le tetraferammonium, n'a pas la stabilité de l'azoture Az Fe^5 dont parle M. Frémy. Il se décompose au rouge et perd de l'azote. Un essai direct fait par M. Stahlschmidt montre que l'azoture Az Fe^4 peut perdre près de la moitié de son azote même dans une atmosphère d'ammoniaque, lorsqu'on le chauffe fortement. Le produit est alors très-poreux. Il est donc évident que ce composé ne résiste pas quand on le calcine avec du charbon.

En somme, l'auteur n'admet pas la nécessité de l'intervention

(1) Le fer en poudre, dont il a été question ici à plusieurs reprises, et qui a, il y a quelques années, causé une certaine sensation dans le monde pharmaceutique, ne serait-il pas du fer azoté, ou tout au moins un dérivé de cet azoture? Ce qui nous le fait penser c'est que cette limaille est magnétique et particulièrement combustible, qu'elle ne paraît pas avoir été obtenue avec la lime, et qu'elle se distingue également beaucoup du fer réduit ordinaire.

Pour toutes ces questions, V. es Journ., année 1858, t. XXXIV, p. 293, LXXVIII, p. 256, XXXIX, p. 416, et t. XLII, p. 167.

de l'azote dans la production de l'acier; sans nier le pouvoir *aciérant* des cyanures, il est convaincu que le fer peut devenir de l'acier, alors même que l'azote a été exclu de l'opération (1).

Telle est aussi la conclusion que déduisent MM. Baker et Stuart, de leurs recherches sur l'azote dans l'acier; ils n'en ont pas trouvé du tout. Ils l'ont cherché en dirigeant de l'hydrogène pur sur de l'acier incandescent.

Sur l'analyse spectrale du rubidium et du cæsium; par M. HEINTZ (2). — M. Heintz a reconnu que la raie spectrale du rubidium cesse de se manifester en présence d'un grand excès de carbonate de cæsium, en sorte qu'il en est du premier comme du thallium, lequel, comme nous l'avons fait voir, peut être masqué par le chlorure de sodium.

Si le rubidium et le cæsium se trouvent à l'état de chlorure, la raie du premier se manifeste plus aisément que lorsque les deux métaux se trouvent à l'état de carbonate, cela tient à ce que le carbonate de rubidium est moins volatil que celui de cæsium; étant donné un mélange formé d'un excès de celui-ci avec une trace de celui-là, sans doute, les deux composants se volatilisent dans la flamme, mais ils se volatilisent fort inégalement et alors que le carbonate de cæsium se dégage en abondance, celui de rubidium plus fixe, se volatilise en trop petite quantité dans l'unité de temps pour que sa raie puisse apparaître.

Sur une nouvelle réaction du Cobalt; par M. BRAUN (3). — Cette réaction consiste dans la coloration particulière que

(1) C'est l'opinion ancienne mise en faveur par Guyton de Morveau, Clouet et autres. Les personnes qui s'intéressent spécialement au côté historique de cette question, la trouveront très-bien résumée dans un mémoire que M. Margueritte vient de publier dans le *Moniteur scientifique*, t. VII, p. 59 et suiv.

J. N.

(2) *Ann. der. chem. et pharm.*, t. CXXXIV, p. 134.

(3) *Journ. prakt. Chem.*, t. XCI, p. 108. — *Zeitschr. Analyt. Chem.*, t. III, p. 462.

l'acide azoteux développe dans du cobalt tenu en dissolution à la faveur du cyanure de potassium. Pour cela on verse dans la dissolution cobaltique assez de cyanure de potassium pour redissoudre le précipité de cyanure de cobalt qui s'était formé, ensuite on ajoute un peu d'azotite de potasse puis de l'acide acétique, aussitôt il se produit une coloration d'un rouge d'autant plus intense qu'il y a plus de cobalt en présence.

Cette coloration est due à la production d'un nitrocyanocobaltate; elle est assez sensible, toutefois elle ne vaut pas la réaction classique que le cobalt donne au chalumeau avec le borax. La présence d'une certaine quantité de nickel la compromet quelque peu; cependant elle se manifeste encore assez nettement en présence de dix parties de ce métal, mais dans ce cas, il faut faire évaporer la masse saline, reprendre par aussi peu d'eau que possible puis ajouter du cyanure de potassium de même que de l'azotite, l'un et l'autre en dissolution concentrée.

Une nouvelle réaction pour l'acide cyanhydrique;
par M. BRAUN. — Cette réaction est basée sur celle qui vient d'être mentionnée et que manifestent les azotites en présence des cyanures de cobalt et de potassium. Donc, étant donné de l'acide cyanhydrique libre on neutralise par un alcali et on ajoute, peu à peu, du chlorure de cobalt tant que le précipité de cyanure se dissout par agitation, puis un peu d'azotite de potasse ainsi que de l'acide acétique; aussitôt on voit se produire la coloration rose précédemment mentionnée, à condition toutefois que l'acide cyanhydrique se soit trouvé en proportion suffisante, car la réaction n'est pas d'une bien grande sensibilité.

Les dissolutions alcalines de cyanocobaltate brunissent par l'agitation à l'air sans doute, parce qu'il se forme un cyanide correspondant au sesquioxyde Co^2O^3 . Ce fait peut fournir un autre moyen pour reconnaître la présence de l'acide cyanhydrique: après avoir neutralisé celui-ci par un alcali on ajoute une dissolution de tartrate double de cobalt et de soude, facile

(1) *Zeitschr. anal. Chem.* t III, p. 464.

à obtenir en mélangeant du chlorure de cobalt avec de l'acide tartrique et de la soude en excès.

Sur les principes actifs de l'hellébore; par MM. HUSEMANN ET MARMÉ (1). — Cette question a successivement préoccupé Feneulle, Vauquelin, Bastick, Schroff et autres. (V. aussi ce journ., t. XLVI, page 128.)

Un extrait de la racine d'helleborus hiemalis ayant été purifié par précipitation au moyen de l'acétate triplombique, le liquide traité par l'hydrogène sulfuré fut précipité par l'acide phosphomolybdique (ce journ., t. XXXIII, p. 158).

Le précipité obtenu possède les propriétés toxiques de l'hellébore noir. MM. Husemann et Marmé décrivent le nom d'*hellébörine* à ce principe immédiat dans lequel ils reconnaissent un glucoside lequel, par l'ébullition avec les acides, se dédouble de la manière suivante :



L'hellébörine ou *éranthine* (V. la note) se trouve dans les racines et dans les feuilles; soluble dans l'eau et l'alcool faible, elle l'est bien moins dans l'éther ou l'alcool absolu. Elle cristallise parfois en prismes rhomboïdaux. Elle est précipitable par l'acide tannique et l'azotate de protoxyde de mercure. Sa saveur est à la fois douce et amère.

L'hellébörétine ou *éranthétine* est dénuée d'action physiologique; sa couleur est d'un beau bleu.

Voulant connaître la saveur âcre de l'huile d'hellébore, les auteurs ont agité celle-ci avec de l'eau chaude, laquelle fut, à son tour, traitée par l'éther; celui-ci en retira un glucoside cristallisable en aiguilles, l'*helléböracrine*, soluble dans l'alcool et le chloroforme, peu soluble dans l'eau et l'éther, et donnant avec l'acide sulfurique une belle coloration rouge. Ce glucoside est exempt d'azote, c'est l'*hellébörine* de Bastick (2).

(1) *Neu. Repertor.*, t. XIV, p. 231.

(2) Il est à regretter que MM. H. et M. n'aient pas conservé à cette ma-

Identité de la jamaïcine avec la berbérine, par M. GASTELL (1). — **Sur la berbérine** par M. PERRINS (2). — Même sujet par M. BUCHNER (3). — La berbérine tire son nom du *berberis vulg.*, où elle fut trouvée en 1830 par MM. Buchner et Herberger. Kemp, en 1841, puis Fleitmann, en 1846, en reconnurent la nature alcaline. Depuis lors, ce principe immédiat a été signalé dans un grand nombre de plantes et notamment dans la racine de colombo (Boedecker), le *coelocline polycarpa*, un bois de Sierra Leone (Steakhouse), l'*hydrastis canadensis* (ce journ., t. XLV, p. 103).

De son côté, M. Perrins l'a rencontrée dans le *Xantorrhiza apiifolia*, le *coscinium fenestratum* et plusieurs autres racines appartenant, le plus souvent, à la famille des Renonculacées, notamment le *coptis teeta* ou *mahmira*, connu sous le nom de « amer de Bishmea » dans les bazars de l'Inde.

La *xanthopierite* trouvée en 1826, dans le *Xanthoxylum Clava-heroulis* n'est elle-même que de la berberine suivant M. Perrins; M. Gastell vient de reconnaître qu'il en est de même du principe immédiat, trouvé dans l'écorce anthelminthique de la *geoffraeae jamaicensis*, par Huttenschmidt en 1824, qui lui décerna le nom de *jamaïcine* et le reconnut, avec raison, comme un alcaloïde.

La berberine est donc un principe immédiat très-répandu et se rencontrant dans beaucoup de plantes officinales. M. Perrins

tière le nom d'*helléborine* qu'elle a porté de tout temps et qu'ils aient cru devoir attribuer ce nom au principe qu'ils viennent d'isoler.

Le moindre inconvénient de cette nomenclature est d'augmenter la confusion qui ne complique déjà que trop l'étude des principes immédiats.

Ne vaudrait-il pas mieux laisser le nom d'*helléborine* à sa place et ne faire de nom nouveau que pour le corps nouveau, par exemple, en appelant *éranthine* (de *eranthis hiemalis* syn, d'*helléb. hiem.*), ou tout autrement, le nouveau glucoside toxique?

L'*elléboréfine* de ces chimistes deviendrait ainsi de l'*éranthétine* et au moins le même nom ne désignerait pas à la fois une substance inoffensive et un principe toxique.

(1) *Nouv. Répertoire*.. t. XIV, p. 212

(2) *Ibid.*, t. XII, p. 554.

(3) *Idem.* p. 558.

en a repris l'étude et ajouté des faits nouveaux à ceux précédemment établis. (Ce journ., t. XXXIX, p. 392.)

D'abord il n'admet pas la formule usitée; il lui en substitue une qui concorde mieux avec les résultats; cette formule est :



L'auteur a examiné : le *chloroplatinate* et le *chloroaurate de berbérine*. Ce dernier, qui est insoluble dans l'eau, se dissout dans l'alcool bouillant pour s'en séparer en aiguilles brunes ayant pour composition :



En versant dans la dissolution d'un sel de berberine, de l'hyposulfite de soude saturé d'azotate d'argent, on obtient un précipité jaune, amorphe, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool ainsi que dans l'hyposulfite de soude; à l'ébullition, il se décompose en abandonnant du sulfure d'argent; c'est un hyposulfite double.

Le bichromate de berbérine $C^{40} H^{17}, Az O^8, HO + 2 Cr O^3$ déjà connu à l'état pulvérulent, s'obtient à l'état d'aiguilles orangées, quand on verse du bichromate de potasse dans la dissolution bouillante et très-étendue d'un sel de berbérine. Il est insoluble dans l'eau froide.

Avec la berbérine, l'auteur a obtenu un composé semblable à l'*hérapatite* (bi-sulfate d'iodo-quinine); voici comment : dans un sel de berbérine en dissolution alcoolique, étendue et chaude, on verse une dissolution également étendue d'iodure ioduré de potassium, et on a soin d'éviter un excès d'iode; bientôt, il se dépose des lamelles d'un vert brillant, accompagnées d'iodhydrate de berbérine; vus par transparence, les cristaux paraissent d'un rouge virant au violet; ils se produisent pour peu qu'il y ait de la berbérine en présence. L'auteur voit en eux un précieux moyen pour reconnaître la présence de cet alcaloïde. On réussit mieux encore en chauffant à 100° de la berbérine, de l'alcool à 90 pour 0/0, et de l'éther iodhydrique; après le refroidissement, le tube contient des cristaux d'iodhydrate de berbérine lesquels, au soleil, se transforment dans la combinaison verte.

Une exposition prolongée à la lumière diffuse conduit au

même résultat; une insolation trop longue amènerait la production d'un iodhydrate rouge.

Essai de l'indigo; par M. ERDMANN (1).— Même sujet par M. MC. KINLAY ET MITTENZWEY (2).— Les procédés pour essayer l'indigo sont, en général, fondés sur des oxydations opérées soit par une dissolution titrée de chlorate de potasse (Bolley), de bichromate (Penny), de caméléon (Mohr). En contrôlant ces divers procédés, M. Erdmann a reconnu qu'ils donnent, toujours, des résultats concordant entre eux, mais très-différents de ceux qu'on obtient en dosant directement l'indigo soit par le procédé Berzélius (cuve d'indigo préparée avec du sulfate de fer et de la chaux), soit par celui de Fritzsche (*id.* par réduction du bleu d'indigo au moyen du glucose et de la soude en dissolution alcoolique). Constamment les procédés fondés sur la destruction de la matière colorante accusèrent beaucoup plus d'indigo que la matière commerciale n'en contenait.

La cause de ces dissemblances repose sur l'action que les agents oxydants exercent sur les matières étrangères de l'indigo dont la meilleure qualité n'est jamais pure chimiquement et renferme toujours des substances organiques qui ne manquent pas de prendre part à la réaction.

Des essais directs tentés par M. Frisch, ont prouvé qu'en effet, il en est ainsi, et que les matières organiques telles que le *brun d'indigo*, et la substance de la nature de la gélatine qui accompagne d'ordinaire l'indigo, sont brûlés en même temps que celui-ci et amènent ainsi une erreur qui peut se monter à un chiffre considérable.

D'où il faut conclure avec M. Erdmann, que les procédés d'essai fondés sur la destruction de l'indigo, par voie d'oxydation, doivent être rejetés et que les seuls recommandables sont ceux qui consistent à doser ce principe colorant, par voie de réduction.

Le procédé Mittenzwey qui repose sur le dosage de la quan-

(1) *Journ. prakt. Chem.*, t. XCII, p. 486.

(2) Wagner. *Jahresber. Chem. technolog.*, 1864, p. 569.

tité d'oxygène absorbée par l'indigo réduit et conservé sous une couche d'huile minérale, fait peut-être exception à cette règle, mais il est difficile à manier.

Traitement des pyrites aurifères ; par MM. STÜBER et WHELPLEY (1). — La pyrite aurifère est d'abord pulvérisée avec des machines spéciales, puis soumise au grillage dans une atmosphère composée d'air chaud et de vapeur d'eau.

Le produit grillé tombe ensuite dans l'eau qui dissout les sulfates solubles produits pendant l'oxydation ; ce qui se dépose contient une notable proportion d'or que l'on extrait par les procédés connus.

Essai des pyrites aurifères ; par M. L. THOMPSON (2). — Ce procédé qui est usité en Australie est le suivant : dans une capsule de porcelaine ou, à défaut, dans une tasse à thé on introduit quelques grammes de mercure puis une carte percée d'un trou. La carte est placée, d'aplomb, dans le vase et à peu de distance de la couche de mercure ; elle reçoit ensuite, sur le trou, un fragment de la pyrite à examiner. Le tout est placé pendant une demi heure dans un endroit chaud, après quoi on examine, à la loupe, le petit fragment de pyrite. Si elle contient de l'or, on s'en apercevra aux dessins blancs que l'amalgame d'or et de mercure auront formés à sa superficie. Frottant celle-ci avec un pinceau ou une barbe de plume, les dessins blancs se détacheront encore mieux sur la pyrite proprement dite, car celle-ci n'est pas attaquée par le mercure.

Essai des objets dorés ; par M. WEBER (3). — Il s'agit de distinguer les objets dorés de ceux qui n'offrent que l'apparence de ce métal. Pour cela on se sert d'une dissolution de chlorure

(1) *Chem. Centrabl.*, 1865, p. 431.

(2) *Polyt. Journ.*, t. CLXVII, p. 164.

(3) *Zeitschr. Anal. Chem.*, t. III, p. 493.

de cuivre ; l'objet n'est-il qu'un alliage, il se recouvrira immédiatement d'une tache brune, ce qui n'arrive pas s'il est en or ou s'il a été doré. La dissolution de bichlorure de cuivre peut être la première venue, le degré de concentration paraissant assez indifférent.

Recherches sur l'empoisonnement par l'oxyde de carbone ; par M. HOPPE-SEYLER (1). — Le sang qui a dissous de l'oxyde de carbone, ayant été convenablement étendu d'eau, donne les mêmes raies spectrales que le sang oxygéné qui n'a pas subi le contact de l'oxyde de carbone ; mais si, à un pareil sang on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque, on remarque que les raies spectrales se maintiennent quand il contient de l'oxyde de carbone tandis que, dans le cas contraire, c'est-à-dire avec du sang normal exempt de ce gaz vénéneux, on ne voit plus, au bout de peu de minutes, qu'une seule raie placée entre les raies D et E. Avant d'être mis dans l'appareil spectral, le sang doit avoir été, au préalable, fortement étendu d'eau.

L'auteur a opéré avec des chiens et des lapins ; il a reconnu qu'ils reviennent assez promptement lorsqu'après l'intoxication on les place à l'air libre. Les gaz exhalés par eux sont exempts d'oxyde de carbone, mais ils sont plus riches en acide carbonique qu'ils ne le sont à l'état normal.

Du sang défibriné, saturé d'oxyde de carbone, perd promptement ce gaz quand il est exposé à l'air, et les deux raies spectrales en question ne tardent pas à disparaître. Cependant elles reparaissent par l'agitation avec l'air en même temps que le liquide devient d'un rouge vif ; par le repos, au contraire, il prend l'aspect du sang veineux.

Le sang intoxiqué peut conserver l'oxyde de carbone pendant plusieurs jours. Cela n'empêche, qu'en pareil cas, l'examen doit être entrepris sans retard.

Procédé pour reconnaître la présence du seigle ergoté

(1) *Zeitschr. analyt. Chem.*, t. III, p. 440.

dans la farine; par M. JACOBY (1). — On sait que le seigle ergoté colore en rouge l'acide sulfurique étendu, et de plus, que cette coloration devient violette au contact des alcalis. L'auteur a soumis ces réactions à une étude attentive à laquelle nous empruntons ce qui suit :

La farine de seigle est rarement exempte de seigle ergoté. Dans une expertise il faut toujours procéder par comparaison en partant de farine pure. Pour obtenir celle-ci il n'y a d'autre moyen que de choisir les grains de seigle un à un et à les broyer soi-même. C'est à cette farine qu'on ajoute $1/4$, $1/2$, 1, 2, 3 etc., pour 100 de seigle ergoté. De chaque sorte, on prend une proportion déterminée, par ex. 10 gr., qu'on traite deux fois par 30 gr. d'alcool bouillant afin d'éliminer les matières grasses et résineuses.

On passe à travers un linge et on exprime bien le bourrelet. On introduit le résidu dans un tube on agite avec 10 gr. d'alcool et on laisse déposer; le liquide surnageant doit être incolore si l'extraction a été complète. Dans ce cas, on ajoute 10—20 gouttes d'acide sulfurique affaibli, on agite vivement et on laisse déposer. Avec de la farine pure, le liquide acide est incolore ou tout au plus jaunâtre sans nuance rouge, tandis que la farine plus ou moins ergotée donnera lieu à une teinte rouge plus ou moins foncée suivant le degré de son impureté; la teinte se fonce avec le temps.

Que le seigle ergoté employé pour le contrôle, soit en poudre plus ou moins fine, cela importe peu attendu que l'acide sulfurique atteint également bien le principe colorant. Cet acide est le seul réactif avec lequel l'auteur ait pu extraire cette matière colorante. L'alcool lui-même ne l'enlève pas même en agissant, à l'ébullition, sur du seigle ergoté pur.

J. NICKLÈS.

(1) *Zeitschr. Anal. Chem.*, t. III, p. 509.

Recherches chimiques sur les ciments hydrauliques.

Par M. FRENY.

Les beaux travaux de Vicat sur les ciments hydrauliques ont mis hors de doute ce fait fondamental, c'est que l'hydraulicité d'un ciment est due au composé qui se forme lorsqu'un calcaire est calciné en présence de l'argile.

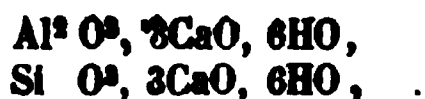
Quels sont les corps qui prennent naissance dans la réaction de la chaux sur l'argile, et auxquels on doit attribuer l'hydraulicité des ciments? Il faut reconnaître que cette question théorique n'est pas encore complètement résolue, et que cette incertitude est peut-être une des causes des difficultés que présentent, dans certains cas, la fabrication et l'emploi des ciments hydrauliques.

On comprend, en effet, que pour apprécier les causes qui influent sur la solidité ou la décomposition des ciments hydrauliques, il faut connaître avant tout leur véritable constitution.

C'est ce point important que j'ai voulu principalement traiter dans le travail dont je présente aujourd'hui le résumé à l'Académie.

Vicat a admis que dans la calcination d'un calcaire argileux il se forme un silicate double d'alumine et de chaux qui, en s'hydratant, devient la cause de la prise des ciments hydrauliques. La formation d'un silicate faisant gelée avec les acides, que l'on trouve dans le ciment calciné et qui n'existait pas dans le calcaire avant la calcination, semble confirmer cette théorie de Vicat.

MM. Rivot et Chatonay, dans un travail important sur les ciments, dont je ne saurais faire ici trop d'éloges, ont admis que la calcination d'un calcaire argileux donne naissance à de l'aluminate de chaux qui a pour formule $\text{Al}^2 \text{O}^3, 3\text{CaO}$, et à du silicate de chaux qui doit être représenté par la formule $\text{Si O}^2, 3\text{CaO}$: ces deux sels, mis en contact avec l'eau, produisent les deux hydrates :



qui deviennent la cause de la prise des ciments.

Dans ces deux théories, l'hydraulicité des ciments serait donc due à un simple phénomène d'hydratation, qui rappelle la prise du plâtre.

Il résulte de mes recherches que la prise dans l'eau des ciments hydrauliques est due à deux actions chimiques différentes : 1^e à l'hydratation des aluminates de chaux ; 2^e à une action pouzzolanique dans laquelle l'hydrate de chaux se combine avec les silicates. Les aluminates et les silicates calcaires qui se trouvent dans les ciments jouent donc, selon moi, au moment de la prise, deux rôles différents : les uns s'hydratent, les autres se combinent à l'hydrate de chaux.

Cette théorie de l'hydraulicité des ciments est basée sur des expériences dans lesquelles j'ai étudié les propriétés et l'action mutuelle des quatre corps qui, d'après les habiles ingénieurs que j'ai cités, constituent les ciments hydrauliques.

Ces quatre corps sont :

- 1^o Le silicate de chaux ;
- 2^o Le silicate d'alumine et de chaux ;
- 3^o L'aluminate de chaux ;
- 4^o La chaux caustique.

Il est résulté de ce programme d'expériences plusieurs séries d'essais, dont les détails se trouvent consignés dans le Mémoire que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie, et dont je vais faire connaître les principaux résultats.

Silicates de chaux. — J'ai produit synthétiquement les silicates de chaux par toutes les méthodes que la voie humide et la voie sèche m'ont permis d'employer.

Dans ce but j'ai eu recours à la double décomposition d'un silicate soluble par un sel de chaux, à la réaction de la silice hydratée sur la chaux, à la calcination, aux températures les plus diverses, des mélanges variables de silice et de chaux.

J'ai obtenu ainsi des silicates de chaux agrégés, frittés et fondus.

Tous ces sels, réduits en poudre impalpable et mélangés ensuite avec de l'eau, ont produit des pâtes qui se sont desséchées lentement, mais qui n'ont jamais présenté le phénomène de la prise.

Je me crois donc autorisé à dire que, si dans la calcination

d'un calcaire argileux il se forme du silicate de chaux, ce n'est pas par l'hydratation de ce sel qu'on peut expliquer la prise du ciment.

Silicates doubles d'alumine et de chaux. — Dans cette série d'essais qui représente, comme la précédente, un nombre considérable d'expériences, j'ai combiné la silice par voie sèche, dans toutes proportions, non-seulement avec l'alumine et la chaux, mais j'ai ajouté encore aux silicates aluminé-calcaires des alcalis, de la magnésie et de l'oxyde de fer.

Ces silicates multiples se sont comportés dans leur contact avec l'eau comme les silicates de chaux; ils n'ont jamais produit de prise comparable à celle qui caractérise les ciments hydrauliques.

L'hydratation du silicate double d'alumine et de chaux, qui peut prendre naissance dans la calcination du calcaire argileux, n'est donc pas la cause de la solidification dans l'eau des ciments hydrauliques.

Aluminates de chaux. — J'ai étudié avec les plus grands soins les propriétés des aluminates de chaux, dont l'importance, dans la prise des ciments, a été signalée, avec beaucoup de raison et pour la première fois, par MM. Rivot et Chatonay.

J'ai produit les aluminates de chaux en calcinant à différentes températures des mélanges, en proportions variables, d'alumine et de chaux.

Pour éviter toutes les causes d'erreur provenant des matières étrangères, l'alumine qui a été employée dans mes essais était pure et provenait de la calcination de l'alun ammoniacal : la chaux était également pure et a été produite par la calcination du spath d'Islande. Lorsque la chaux a été obtenue du spath d'Islande, par la calcination au fourneau à vent, elle ne fond pas, mais elle se transforme en une masse cristalline dont la cassure rappelle celle du marbre.

Comme ces essais exigeaient souvent la température la plus élevée que peut donner un fourneau à vent et que les creusets ordinaires ne peuvent pas résister dans ces conditions à l'influence de la chaux, j'ai employé avec le plus grand avantage, dans la préparation des aluminates de chaux, les creusets de charbon métallique. Ils n'ont que l'inconvénient de laisser passer les va-

peurs sulfureuses du combustible, qui produisent à la surface des aluminates des traces de sulfure de calcium cristallisé. On évite dans cette calcination l'influence du soufre, en employant un double creuset en charbon et en plaçant de la chaux en poudre entre les deux parois du creuset.

Dans cette étude des aluminates de chaux j'ai d'abord constaté un fait fort curieux, c'est que l'alumine est un excellent fondant de la chaux qui même agit sur cette base avec plus d'efficacité que la silice. Opérant des mélanges à proportions diverses de chaux et d'alumine, j'ai pu obtenir des aluminates de chaux parfaitement fondus en chauffant au fourneau à vent des mélanges de

80 de chaux,
20 d'alumine,

90 de chaux,
10 d'alumine.

Le mélange de

93 de chaux,
7 d'alumine,

s'est même fritté et est entré presque en fusion

Ces aluminates calcaires qui contiennent une quantité de chaux si considérable sont cristallisés : leur cassure est saccharoïde ; leur réaction est fortement alcaline ; ils se combinent à l'eau avec dégagement de chaleur : on peut presque les comparer à de la chaux fondue.

Quoique la considération suivante sorte du sujet que je veux traiter ici, il m'est impossible de ne pas appeler l'attention des métallurgistes sur la fusibilité et l'alcalinité de ces aluminates contenant un grand excès de chaux.

De pareils composés absorbent et retiennent avec énergie le soufre et le phosphore : leur présence dans les laitiers des hauts fourneaux pourrait donc, dans certains cas, éliminer des fontes le soufre et le phosphore que l'on redoute avec tant de raison dans la préparation des fontes destinées à l'affinage et à l'acié-ration.

Ces aluminates de chaux très-basique, qui foisonnent dans l'eau comme de la chaux vive, ne peuvent jouer aucun rôle dans la prise des ciments hydrauliques. Mais il n'en est pas de

même des aluminates de chaux qui sont représentés par les formules



et qui sont moins basiques que les précédents.

Lorsqu'on réduit ces aluminates en poudre fine et qu'on les gâche avec une petite quantité d'eau, ils se solidifient presque instantanément et produisent des hydrates qui acquièrent dans l'eau une dureté considérable.

Les aluminates de chaux qui font prise avec l'eau ont en outre la propriété d'agglomérer des substances inertes comme le quartz.

J'ai mélangé l'aluminate de chaux $\text{Al}^2\text{O}^3, 2\text{CaO}$, avec 50, 60, 80 pour 100 de sable, et j'ai obtenu des poudres qui, dans l'eau, acquéraient la dureté et la solidité des meilleures pierres.

On comprend l'intérêt que peuvent présenter au point de vue de la pratique ces mélanges d'aluminate de chaux et de substances siliceuses, lorsqu'il s'agit de produire des blocs résistant à l'influence des agents atmosphériques et à celle de l'eau de la mer : la solution des constructions résistant à la mer est probablement dans l'emploi de ces bétons qui sont formés presque entièrement des substances siliceuses reliées entre elles par une faible proportion d'aluminate de chaux. On devra dans ce cas tenir compte des excellentes indications de M. F. Coignet sur les conditions d'agglomération des ciments, dont j'ai constaté moi-même toute l'importance.

Mes études sur les aluminates m'ont permis d'expliquer une des particularités les plus intéressantes de la fabrication des ciments de Portland.

On sait que ces ciments, aujourd'hui si estimés, ne présentent de qualité que lorsqu'ils sont produits à une température très-élevée. Or j'ai reconnu précisément que les aluminates de chaux, qui peuvent en raison de leur composition se solidifier dans l'eau, n'acquièrent cette propriété à un haut degré que lorsqu'ils sont exposés à une chaleur intense.

J'ai constaté ce fait curieux en chauffant à des températures variables le même mélange d'alumine et de chaux : celui qui avait été fortement calciné au fourneau à vent et qui était entré

en fusion se trouvait beaucoup plus hydraulique que celui qui n'avait pas été chauffé à une température aussi élevée.

Ainsi, dans la fabrication des ciments Portland, la calcination a pour but de faire réagir à une haute température la chaux sur l'alumine et de déterminer la fusion de l'aluminate calcaire qui prend alors son maximum d'hydraulicité.

Il résulte donc des différentes expériences que je viens d'analyser que l'aluminate de chaux est le principal agent hydraulique des ciments qui sont à prise rapide.

Ce composé calcaire est-il le seul agent d'hydraulicité des ciments? C'est cette question importante qu'il me reste à examiner.

Action de la chaux grasse sur les corps divers. — Si dans la calcination d'un calcaire argileux il se produit de l'aluminate de chaux dont les propriétés hydrauliques ne peuvent plus être mises en doute, il se forme aussi, à n'en pas douter, pendant cette calcination, un silicate calcaire et un silicate d'alumine et de chaux qui, comme on le sait, font gelée avec les acides, mais qui ne s'hydratent pas dans l'eau. Faut-il admettre que le silicate de chaux et que le silicate double d'alumine et de chaux qui existent dans tous les ciments hydrauliques ne jouent aucun rôle dans la prise des ciments au contact de l'eau? Je ne le crois pas : cette opinion me paraît confirmée par les expériences suivantes.

J'ai déjà dit que ces silicates n'exercent pas d'action directe sur l'eau et ne peuvent pas être, sous ce rapport, comparés aux aluminates calcaires.

Mais un ciment après sa calcination contient de la chaux libre; l'aluminate de chaux en se décomposant dans l'eau peut aussi en produire; j'ai pensé que cette base pourrait peut-être exercer une action sur les corps qui ne s'hydratent pas immédiatement et leur faire jouer le rôle de pouzzolane.

C'est cette hypothèse qui m'a fait entreprendre les expériences suivantes sur les propriétés et la composition des pouzzolanes que je vais résumer.

J'avais d'abord à examiner si, dans les ciments et les mortiers, la chaux agit autrement qu'en absorbant l'acide carbonique de l'air ou en formant un hydrate qui se solidifie en se desséchant,

On sait que dans ces derniers temps l'action chimique de l'hydrate de chaux sur les pouzzolanes a été vivement contestée.

Mes expériences ne laissent à cet égard aucun doute et prouvent qu'il existe réellement un certain nombre de corps qui peuvent contracter à froid une combinaison avec la chaux hydratée et produire des masses qui acquièrent dans l'eau une grande solidité.

Pour déterminer la nature des corps qui jouissent de cette propriété remarquable, j'ai choisi presque tous les composés naturels ou artificiels qui, par leur nature, pouvaient contracter une combinaison avec la chaux; je les ai mélangés avec des quantités variables de chaux anhydre ou hydratée.

Les corps qui ont été principalement expérimentés sont : la silice et l'alumine pris sous leurs différents états, l'argile desséchée et cuite à diverses températures, les terres cuites, les silicates naturels ou artificiels, les principales roches, les phosphates et les carbonates insolubles, les corps remarquables par leur porosité, tels que le charbon animal, plusieurs produits d'usine. En un mot j'ai pris tous les composés qui, en raison de leur composition chimique ou de leurs propriétés physiques, par affinité chimique ou par affinité capillaire, pouvaient se combiner à la chaux ou s'unir mécaniquement avec elle.

J'ai voulu également déterminer l'état de la chaux qui convient le mieux à l'action pouzzolanique.

Mes expériences ont démontré d'abord que le composé qui se forme en hydratant la chaux avec précaution, et qui est représenté par la formule CaO, HO , est celui qui, sous l'influence de l'eau, se combine aux pouzzolanes avec le plus de facilité.

J'ai constaté en outre que les véritables pouzzolanes, c'est-à-dire celles qui contractent à froid avec l'hydrate de chaux une combinaison durcissant dans l'eau, sont beaucoup plus rares qu'on ne le pense.

Les terres cuites, les substances volcaniques, les argiles plus ou moins calcinées que l'on considère généralement comme des pouzzolanes, ne doivent pas être comprises dans cette classe de corps, et à quelques exceptions près ne durcissent pas dans leur contact avec l'hydrate de chaux.

Les substances réellement actives, les véritables pouzzolanes, sont les silicates de chaux simples ou multiples qui ne contiennent que 30 ou 40 pour 100 de silice, et qui sont assez basiques pour faire gelée avec les acides.

Comme les bons ciments hydrauliques contiennent précisément des silicates simples ou multiples excessivement basiques et faisant gelée avec les acides, j'ai donc été conduit à admettre que le rôle de ces corps dans la prise des ciments était d'agir comme pouzzolanes et de se combiner, sous l'influence de l'eau, à la chaux libre qui existe dans les ciments.

Ces observations sont complètement d'accord avec celles de M. Chevreul, dans lesquelles notre savant confrère a démontré que les pouzzolanes s'unissent à la chaux en raison d'un phénomène d'affinité capillaire.

Après avoir étudié les propriétés et la composition des différents éléments qui se trouvent dans les ciments, je résumerai la théorie de leur hydraulicité dans les propositions suivantes :

Je n'admets pas, comme on le croit encore généralement, que la prise des ciments hydrauliques soit due à l'hydratation du silicate de chaux ou à celle du silicate double d'alumine et de chaux : ces sels ne contractent pas de combinaison avec l'eau.

Pour moi, la prise d'un ciment hydraulique est le résultat de deux actions chimiques différentes : 1° de l'hydratation des aluminates de chaux ; 2° de la réaction de l'hydrate de chaux sur le silicate de chaux et sur le silicate d'alumine et de chaux qui existent dans tous les ciments et agissent dans ce cas comme pouzzolanes.

La calcination d'un calcaire argileux ne donne lieu à un bon ciment hydraulique que quand les proportions d'argile et de chaux sont telles, qu'il puisse se former en premier lieu un aluminat de chaux représenté par une des formules suivantes :



en second lieu un silicate de chaux simple ou multiple très-basique, faisant gelée avec les acides, se rapprochant des formules suivantes :



et en troisième lieu de la chaux libre pouvant agir sur les silicates pouzzolaniques précédents.

Dans un grand nombre de cas la composition chimique du calcaire argileux n'est pas la seule condition qui détermine la qualité du ciment; il faut encore que la réaction de la chaux sur l'argile s'opère aux températures les plus élevées. C'est en effet cette excessive chaleur qui produit les éléments hydrauliques du ciment dans les conditions de basicité qu'exige la prise dans l'eau et qui, en faisant fondre l'aluminate de chaux, lui donne toute son activité.

Telles sont les conditions théoriques relatives à l'hydraulicité des ciments qui résultent des expériences consignées dans ce premier travail. Dans une autre communication, je ferai ressortir l'utilité que la pratique peut retirer de ces recherches.

Qu'il me soit permis, en terminant, d'adresser ici tous mes remerciements à un jeune chimiste, M. Alfoy, qui m'a aidé dans mes expériences sur les ciments et qui m'a donné des preuves nombreuses de zèle et d'intelligence.

Sur la raie spectrale du thallium.

Par M. J. NICKLÈS.

J'ai trouvé qu'il y a des circonstances dans lesquelles le thallium ou ses combinaisons ne possèdent pas la propriété de colorer la flamme en vert et de développer la raie spectrale caractéristique, c'est ce qui peut arriver quand le thallium se trouve en dissolution dans un liquide contenant un excès de chlorure de sodium.

La matière qui convient le mieux à cet effet, s'obtient en versant de l'acétate de thallium dans de l'eau saturée de chlorure de sodium; bien qu'il se forme alors un précipité de chlorure de thallium, les eaux-mères retiennent une notable proportion de thallium mais ne colorent plus en vert la flamme, et ne donnent plus lieu à la raie caractéristique du thallium.

Cette occultation de la raie verte du thallium se manifeste moins bien quand on emploie purement et simplement une dissolution de chlorure de thallium dans du chlorure de sodium;

elle ne se produit pas du tout quand on emploie les chlorures à l'état solide; même quand le mélange est en poudre fine et qu'il contient un grand excès de chlorure de sodium, il maintient la propriété si caractéristique à laquelle le thallium doit son nom, mais je le répète, il l'abandonne dans les conditions qui viennent d'être précisées, pour ne laisser paraître que la flamme jaune du chlorure de sodium.

Quand j'eus signalé ce fait, il y a environ deux ans, il ne fut pas accueilli avec faveur par plusieurs physiciens et surtout par ceux-là qui s'occupaient précisément de l'étude du spectre, car il était en contradiction avec leur théorie. Toute contestation a cessé depuis qu'on s'est donné la peine de soumettre le litige à une vérification expérimentale, en se plaçant dans les conditions indiquées.

Depuis lors, il a reçu un autre genre de consécration, d'un côté, par une observation faite par M. Stolba suivant lequel la flamme bleue du chlorure de cuivre est occultée dans les mêmes conditions que celle du thallium (ce journ., t. XLV, p. 551) et par celle non moins intéressante qui permet à M. Heintz d'affirmer que le rubidium peut masquer, complètement, la flamme du césium (V. plus haut, p. 256).

Je ne puis donc que persister dans les conclusions que j'ai, dès l'origine, tirées du fait en question; les voici :

« Si donc, parmi les raies du spectre solaire on n'a pas reconnu celles qui caractérisent le thallium rien ne prouve que ce métal n'existe pas dans le soleil comme on l'avait pensé; car, si on n'y en a pas trouvé, on y a constaté la présence du sodium dont la présente note a pour objet de constater l'action paralysante, lorsque ce métal intervient dans une certaine mesure.

« Cette incompatibilité entre la raie spectrale du thallium et celle du sodium doit, également, être prise en considération dans les recherches toxicologiques ou médico-légales ayant le thallium pour objet; car lorsqu'il est engagé dans des tissus ou des liquides animaux, le thallium peut se trouver en présence de combinaisons sodiques en quantité suffisante pour rendre insensible son action sur la flamme et, dès lors, pour faire croire à l'absence de ce métal si vénénoux,

De même aussi, si l'on veut rechercher cet intéressant corps simple dans des eaux minérales, et en général, dans des eaux salées contenant du chlorure de sodium en excès; il faudra alors commencer par le dégager de sa gangue sodique par l'un des moyens usités et notamment par l'iodure de potassium qui donne lieu à un précipité jaune d'iodure de thallium peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'iodure précipitant.

Note sur une falsification du quinquina gris de Loxa.

Par M. GUIBOUT,

Les pharmaciens ne sauront jamais trop s'assurer de la nature et de la bonne qualité des matières premières qu'ils empruntent au commerce. Cette recommandation pourrait être à bon droit adressée à un grand nombre d'entre eux, chez lesquels on trouve, sous le nom de *quinquina gris de Loxa*, tantôt du quinquina de Loxa, contenant moitié ou deux tiers de quinquina blanc de Jaen, tantôt du quinquina de Jaen tout seul; mais il n'est pas nécessaire de la faire à M. Richet, pharmacien à Laigle (Orne), qui, ayant demandé à Paris du *quinquina gris de Loxa*, reconnut bien vite, dans le paquet qu'il reçut, un cinquième environ d'une écorce étrangère, d'un blanc grisâtre à l'extérieur, non fendillée, aromatique et d'une acreté brûlante qui l'emporte sur celle du poivre et de la pyrèthre. A l'intérieur, l'écorce est formée de fibres agglutinées par une matière oléagineuse, orangée, volatile et tellement âcre, qu'il suffit d'approcher du nez l'extrémité d'un tuyau nouvellement rompu, pour que cet organe en soit fortement irrité. A l'aspect, cette écorce ne ressemble nullement au quinquina gris de Loxa; mais elle ressemble tout à fait au quinquina blanchâtre de Jaen, et c'est au lieu et place de celui-ci qu'elle a été mélangée au quinquina gris.

Je dois dire cependant que ce mélange n'est pas nouveau; que ce soit par ignorance, par mégarde, ou autrement, il est certain que presque toutes les collections de quinquinas faites par Pavon, ou qui lui ont été envoyées du Pérou, contenaient une pareille écorce douée d'une grande acreté; je citerai comme

exemples la collection Delessert, celle du Muséum d'histoire naturelle à Paris.

Dans ces dernières années, M. J. E. Howard, de Londres, a trouvé cette même écorce mêlée au quinquina de Pitayo, et il m'a dit qu'elle arrivait quelquefois comme marchandise distincte, sous le nom de *Pepper bark*.

Pour ce qui est de l'origine de cette écorce, en procédant par voie d'exclusion, je trouve d'abord que ce n'est pas la véritable écorce de Winter (*Drymis winteri*), laquelle, d'ailleurs, n'est jamais venue dans le commerce; ce n'est pas d'avantage l'écorce du *Drymis granatensis* (*cannelle brûlante* de l'*Hist. nat. des drogues simples*, T. II, p. 383), qui est supérieure à la première et qui doit lui être préférée; ce n'est non plus ni l'écorce de malambo (*croton malambo*), ni celle d'un sassafras, etc. L'écorce dont le *pepper bark* se rapproche le plus, est celle qui a été longtemps considérée comme la *véritable écorce de Winter*, et que les pharmaciens qui se piquaient d'exactitude (moi compris), vendions comme telle. Cette écorce vient de la Jamaïque, où elle est produite par le *cinnamodendron corticosum*, appartenant à la famille des canellacées, ainsi que l'arbre (*canella alba*) qui fournit la canelle blanche.

Je suis donc porté à croire que l'écorce qui m'a été signalée par M. Richet, est fournie par un *cinnamodendron*. Par son acreté brûlante, elle est comparable au poivre et aux piments, et, comme eux, pourrait servir de condiment, car elle doit être exempte de propriété délétère.

Composition des cendres de fucus.

Par M. Eugène MARCHAND.

A l'occasion d'une étude sur la situation et les habitudes de l'agriculture cachoise dont je m'occupe depuis quelque temps, j'ai dû déterminer la composition des matières minérales laissées par l'incinération du varech employé sur notre littoral, pour opérer la fertilisation des terres. Quoique l'iode et le brome ne soient pas classés au nombre des agents utiles pour assurer le

développement des végétaux cultivés, j'ai dû m'attacher néanmoins à déterminer avec soin la proportion de ces deux éléments qui offrent tant d'intérêt au point de vue de la pharmacie.

A cet égard, les résultats que j'ai obtenus, me paraissent dignes d'attention, car ils démontrent que si l'iode, comme on paraît le croire, communique aux fucacées leur valeur thérapeutique, c'est à tort que les médecins donnent la préférence au *fucus vesiculosus* sur ses congénères. Ce varech est en effet, l'un des plus pauvres en iode, que j'ai rencontré, et l'on trouverait peut-être un avantage sérieux à le remplacer par le *fucus digitatus* qui en offre une proportion sept à huit fois plus considérable?

M. Goedeckens a déjà fait connaître la composition des cendres de quelques varechs récoltés à l'embouchure du Clyde. Mes analyses confirment assez bien celles de ce chimiste, sur la distribution de l'iode dans les *fucus digitatus* et *vesiculosus*, mais elles présentent des écarts remarquables sur la distribution des autres éléments. Cela ne peut-être dû à l'influence exercée par les eaux baignant les rochers sur lesquels les algues ont vécu? Celles que j'ai examinées, ont été cueillies par moi, au mois d'octobre, sur les rochers situés au sud du port de Fécamp.

Les résultats de mes analyses sont consignés dans le tableau suivant :

| | | Fucus. | | | | |
|-----------------------------|--|-------------|--------------|-----------|--------------|------------|
| Composition. | | | | | | |
| | | Siliquosus. | Vesiculosus. | Serratus. | Saccharinus. | Dilatatus. |
| De la plante fraîche. | Matières organiques. | 221,83 | 221,56 | 185,82 | 252,61 | 164,35 |
| | Cendres. | 29,77 | 40,94 | 42,08 | 37,39 | 25,65 |
| | Eau. | 788,40 | 787,50 | 772,10 | 730,00 | 800,00 |
| | Poids total. | 1000,00 | 1000,00 | 1000,00 | 1000,00 | 1000,00 |
| Des cendres. | Potasse. | 15,156 | 6,675 | 7,548 | 7,920 | 6,626 |
| | Soude. | 15,226 | 19,938 | 27,991 | 23,757 | 25,816 |
| | Chaux. | 9,834 | 14,803 | 9,266 | 10,760 | 9,746 |
| | Magnésie. | 7,424 | 6,248 | 4,181 | 5,144 | 5,846 |
| | Oxydes de fer et de manganèse. | 2,346 | 1,078 | 682 | 953 | 224 |
| | Chlore. | 36,622 | 25,389 | 26,053 | 28,134 | 32,872 |
| | Iode. | 659 | 719 | 834 | 2,730 | 5,352 |
| | Brome. | 641 | 603 | 1,007 | 246 | 776 |
| | Acide phosphorique. | 2,899 | 2,175 | 2,318 | 4,203 | 3,052 |
| | — sulfurique. | 17,589 | 25,584 | 18,248 | 19,008 | 12,366 |
| | — carbonique. | 1,669 | 2,620 | 5,673 | 2,585 | 2,772 |
| | — silicique. | 1,476 | 2,553 | 1,200 | 1,112 | 3,000 |
| | Oxygène compté en excès. | 107,661 | 107,095 | 106,029 | 106,556 | 107,942 |
| | Poids des cendres. | 100,000 | 100,000 | 100,000 | 100,000 | 1000,000 |

Je ne voudrais pas aujourd'hui me livrer à des considérations théoriques qui pourraient paraître prématurées; cependant, je dois faire remarquer que l'assimilation de l'iode par les plantes marines paraît s'effectuer avec plus d'intensité par les végétaux dont les frondes sont les plus larges et les mieux développées. De nouvelles recherches détermineront si ce phénomène est constant.

SOCIÉTÉS SAVANTES.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Affinité de la caséine pour les bases.

Par MM. MILLON et COMAILLE.

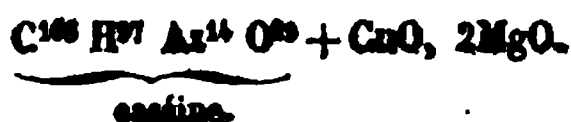
Une remarque facile à faire; en comparant l'albumine de l'œuf ou du lait avec la caséine, c'est que celle-ci est beaucoup plus

soluble dans l'eau rendue alcaline par la potasse, la soude ou l'ammoniaque. Ces différences auront une grande valeur, lorsqu'il s'agira d'établir les caractères distinctifs des matières albuminoïdes; mais nous avons voulu d'abord rechercher si la caséine formait avec les bases des combinaisons régulièrement constituées.

La combinaison qui prend naissance au contact de la magnésie et de la caséine est très-propre à donner une idée nette de ces nouvelles réactions. On broie ces deux matières ensemble, on les délaye dans l'eau, puis on les introduit dans un flacon bouché que l'on agite de temps en temps; au bout d'une demi-heure, on filtre, et le liquide filtré est reçu dans de l'alcool fort; il se fait alors un précipité blanc qui devient corné par la dessiccation. L'analyse y indique une combinaison de 1 équivalent de caséine, 2 équivalents de magnésie et 4 équivalents d'eau.

Un caractère propre à cette affinité pour les bases et que nous devons signaler de suite consiste en ce que deux oxydes peuvent s'unir simultanément à la caséine. Ainsi le composé magnésique précédent se combine très-bien à l'oxyde de cuivre et forme la caséine cuivro-magnésique. On emploie pour cette réaction l'hydrate de cuivre. Le précipité qui se produit est d'un lilas clair dont la teinte se fonce un peu par la dessiccation.

Cette caséine cuivro-magnésique a pour formule



Si l'on remplace la magnésie par de la chaux, on observe des faits analogues; mais les proportions relatives de caséine et de base sont différentes; ainsi la caséine calcaire contient



et la caséine cuivro-calcaire

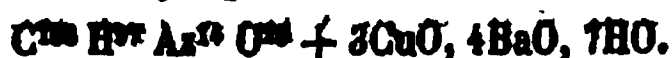


Cette dernière combinaison est d'un beau violet.

Avec la baryte, ce sont encore de nouvelles variations dans la composition. La caséine barytique renferme



et la caséine cuivro-barytique



La solution de caséine magnésique se conserve à l'air sans se carbonater; la caséine calcique est plus sensible à l'action de l'acide carbonique; avec la caséine barytique, il faut prendre des précautions pour que la solution aqueuse ne se trouble pas au contact de l'air.

Les composés dans lesquels on a fait entrer l'oxyde de cuivre se carbonatent aussi, lorsqu'ils sont dissous dans l'eau; mais tous ces produits une fois desséchés peuvent séjourner dans une cloche pleine de gaz carbonique, sans en diminuer le volume.

La potasse et la soude se combinent très-bien à la caséine et fournissent une solution aqueuse que l'alcool ne précipite pas; mais en ajoutant à cette solution de l'oxyde de cuivre hydraté, celui-ci se dissout et donne une magnifique liqueur violette qui se trouble par une addition d'alcool très-concentré. Le précipité se rassemble en une masse poisseuse qu'il faut malaxer dans l'alcool absolu et arroser ensuite avec de l'éther dans lequel le nouveau composé se réduit en poudre.

La caséine cuivro-potassique a pour formule



et la caséine cuivro-sodique



La solution ammoniacale de caséine ne précipite pas non plus par l'alcool; mais elle se charge très-bien d'oxyde de cuivre et forme une solution verdâtre, à reflets violacés, dans laquelle l'alcool détermine un précipité gris-verdâtre. Ce précipité est une combinaison définie, bien que l'alcool ait évidemment détruit la combinaison ammoniacale primitive; l'analyse lui assigne la composition suivante :



Il est bien certain que des oxydes autres que l'oxyde de cuivre pourraient prendre place dans les groupements précédents; déjà nous avons reconnu que l'oxyde de zinc, obtenu par précipitation, broyé dans une solution de caséine potassique, réagit très-énergiquement. Il se produit une masse élastique, se détachant en blocs du mortier et se gonflant dans l'eau avec laquelle elle forme un mucilage épais et finit par se dissoudre. Cette solution de caséine zinco-potassique n'est précipitée que par l'alcool le plus

concentré. Le précipité séché est blanc, corné et difficile à pulvériser; il renferme



L'exemple de combinaison le plus curieux peut-être s'est produit en broyant l'oxyde jaune de mercure avec la caséine et en arrosant le mélange avec de l'ammoniaque caustique. Si le bioxyde de mercure n'entrait pas en combinaison avec la caséine, comme celle-ci est très-soluble dans l'ammoniaque, nous devions simplement obtenir la base ammoniaco-mercurique. Mais les choses se passent tout autrement; le mélange se gonfle, pâlit, et si, après l'avoir lavé à l'eau ammoniacale, à l'alcool et à l'éther, on le soumet à l'analyse, on reconnaît qu'il s'est fait un composé nouveau, représenté exactement par 1 équivalent de caséine et 2 équivalents de base ammoniaco-mercurique : c'est une caséine ammoniaco-métallique contenant jusqu'à 38,93 pour 100 de mercure.

Il y a sans doute encore bien des voies qui aboutiront à la combinaison de la caséine avec les bases; cependant il ne faut pas croire que ces composés s'obtiennent toujours facilement. La caséine ammoniaco-mercurique est, à notre connaissance, la seule combinaison capable de résister à une action dissolvante énergique. Lorsque l'affinité de la caséine pour les bases se trouve contrariée par un phénomène de solubilité, elle cède et s'efface presque toujours. C'est là une disposition générale dont il faut tenir grand compte, en cherchant à faire connaître de nouvelles combinaisons. D'autre fois, les composés caséiques se forment en même temps que d'autres corps insolubles dont il n'est plus possible de les séparer. C'est ce que nous avons observé, en cherchant à isoler la combinaison de caséine et d'oxyde d'argent dont l'existence nous était indiquée par plusieurs réactions qu'il serait trop long de décrire. Cependant nous avons fini par préparer de la caséine argentique très-pure (contenant 1 équivalent d'oxyde d'argent), en versant une solution de nitrate d'argent bien exempte d'acide dans une solution de caséine ammoniacale. La caséine argentique se précipite en formant un caséum blanc qu'on lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther.

Cette combinaison est blanche, si on la dessèche à l'abri de

la lumière; mais elle jaunit à la lumière diffuse et noircit au soleil.

Elle est insoluble dans l'eau et très-soluble dans l'ammoniaque caustique. L'action que la lumière exerce sur elle la signale à l'attention des photographes.

Communication à l'occasion de la mort de M. PIRIA.

PAR M. DUMAS.

Une lettre de M. Matteucci m'annonce la mort bien prématurée de M. Piria, à peine âgé de cinquante ans. Quoique l'éminent chimiste calabrais ne fût pas encore correspondant de l'Académie des sciences, je suis certain d'être à la fois l'organe de la section de chimie et l'interprète du sentiment de la compagnie, en déposant dans nos procès-verbaux l'expression de la grande estime que ses talents et son caractère avaient inspirée en France à tous ceux qui l'ont connu.

M. Piria, que j'avais le bonheur de compter au nombre de mes élèves particuliers, fit, dans mon laboratoire même, où M. Matteucci l'avait connu, il y a vingt-cinq ans, ses premiers travaux et ses plus importantes découvertes. Peut-être qu'à l'époque actuelle les difficultés qu'il avait appris à vaincre et l'impulsion spéciale due à ses recherches ne sont plus aisément appréciées; mais tous les contemporains de M. Piria seraient d'accord pour placer aux premiers rangs des acquisitions modernes les faits qu'il a constatés, les corps nouveaux dont il a doté la chimie, la méthode qui lui a permis de les faire naître, et pour honorer entre tous son génie propre enfin.

M. Piria est un des rares chimistes en qui j'avais reconnu la faculté de combiner par la méditation une longue suite d'expériences, et d'en prévoir les résultats avec certitude.

Tous les chapitres de ses études si fécondes sur la salicine avaient été préparés par une longue et silencieuse incubation, et chacun d'eux n'avait exigé qu'un travail matériel de quelques semaines, pour recevoir la consécration de l'expérience. On aurait dit un chimiste vérifiant simplement les découvertes d'autrui, tant les faits se montraient d'accord avec les idées.

Mais arrivait ensuite pour M. Piria une obligation nouvelle dont il ne s'est jamais affranchi, une révision d'autant plus sévère et d'autant plus scrupuleuse des faits dont il avait prévu la réalisation et l'enchaînement, que leur production s'est montrée plus conforme à ses espérances.

Il a illustré pour toujours une substance qui ne promettait assurément rien aux chimistes : la salicine. Cette matière neutre, non volatile, peu ou point altérable, semblait destinée à demeurer à jamais parmi ces corps qui, une fois inscrits dans le catalogue des espèces chimiques, y demeurent dédaignés. M. Piria en a fait sortir tout un peuple de produits dérivés, et il nous a appris en même temps comment ces substances inertes pouvaient, par une combustion lente, passer des vaisseaux de la plante dans ceux de la fleur, ou dans les organes d'un animal, d'un insecte par exemple, et y devenir le point de départ des matières les plus dignes d'intérêt.

La salicine, déshydratée par l'acide azotique non concentré et et froid, fournit l'hélicine. Sous l'influence des acides non oxydants, elle donne du sucre de fruits et la salicétine. Avec la synaptase, elle subit un changement nouveau qui produit encore du sucre de fruits, mais accompagné de saligénine. L'acide azotique bouillant la transforme exactement en acide oxalique et carbazotique. Les oxydants, tels que le chromate de potasse, la changent en acide formique, et en huile de *spiræa ulmaria*. Celle-ci, traitée par la potasse, fournit l'acide salicylique, lequel dérive lui-même de l'huile de *gaultheria procumbens*.

Ces produits, engendrés selon des lois claires, doués de propriétés tranchées, et généralement d'un aspect remarquable par leurs belles formes cristallines ou leur volatilité, représentent, pour la plupart, des espèces que la végétation elle-même crée dans les plantes.

L'huile de *spiræa ulmaria*, l'un d'eux, avait été, de la part de M. Lœvig, l'objet d'un travail de longue haleine, qui avait laissé dans l'esprit des chimistes des doutes fondés. Je m'occupais moi-même à les résoudre par l'étude de l'huile naturelle de *spiræa*, produit rare et toujours difficile à obtenir, lorsque M. Piria, à côté de moi, obtint artificiellement cette huile au moyen de la salicine. Je reconnus immédiatement leur identité.

Dès lors, toutes les difficultés, toutes les incohérences que présentait son histoire disparurent. Obtenue en abondance et toujours pure, l'huile de *spiræa* fût bientôt, grâce à M. Piria, l'un des mieux connus parmi les produits de la chimie organique.

Le souvenir de M. Piria demeure ainsi lié à un des premiers efforts, et au plus heureux de tous, qui aient été tentés pour porter la lumière sur la nature des matières végétales indifférentes, et sur la production de leurs dérivés.

Sa mort prématurée est un deuil pour la science, une perte irréparable pour l'Italie où il avait fondé l'enseignement de la chimie actuelle; elle est pour les chimistes français qui le connaissaient, qui l'estimaient et qui l'aimaient, l'occasion de profonds regrets. Je voudrais que l'expression de leurs sentiments et celle des miens fût pour sa famille un adoucissement, et pour les élèves si distingués qu'il a laissés, une émulation.

Expériences et observations sur les matières grasses d'origine végétale.

Par M. S. CLOËS.

Les recherches de M. Chevreul sur les corps gras, entreprises il y plus d'un demi-siècle, nous ont fait connaître la nature de ces corps par des expériences d'une précision admirable, dont les résultats ont tous été depuis confirmés par les nombreux chimistes qui se sont occupés du même sujet.

L'histoire chimique des matières grasses considérées dans leur ensemble laisse aujourd'hui bien peu à désirer; le seul point encore obscur de cette histoire est relatif à l'action de l'air sur les huiles et sur les acides gras liquides qu'on en retire.

Cette question, très-intéressante au point de vue de la chimie pure, acquiert une grande importance par les nombreuses applications des huiles siccatives à la fabrication des vernis et à l'art de la peinture.

De Saussure le premier a fait sur l'absorption de l'oxygène par les huiles siccatives quelques expériences dont les résultats sont bien connus, mais dont les conclusions ne sont plus aujourd'hui complètement justes et ne doivent pas être maintenues.

Le travail le plus important dont les huiles siccatives ont été l'objet est dû encore à M. Chevreul. J'aurai souvent l'occasion, dans la suite de mon travail, de rappeler les résultats importants des expériences consignées dans le mémoire de mon vénéré maître.

Les produits résultant de l'action de l'oxygène et de l'air sur les huiles ont été jusqu'ici peu étudiés; pour arriver à connaître ces produits, j'ai institué plusieurs séries d'expériences, dont les unes sont terminées et dont les autres touchent à leur fin.

En premier lieu j'ai dû extraire moi-même les huiles que je me proposais d'expérimenter. C'était l'unique moyen d'avoir des produits d'origine authentique et des résultats certains.

Pour retirer quelque utilité de cette partie de mon travail, je ne me suis pas borné à extraire simplement les matières grasses dont j'avais besoin pour mes essais, j'ai cherché en outre à déterminer aussi exactement que possible la proportion de matière grasse contenue dans tous les produits oléagineux indigènes ou exotiques que j'ai pu me procurer. Le nombre des analyses faites dans l'espace de deux années et demie s'élève actuellement à 208, s'appliquant à 140 espèces de plantes de diverses familles.

Comme exemple de la manière dont les essais ont été dirigés, je citerai l'analyse du fruit récent de palmier (*Elæis Guineensis*).

Un litre de ces fruits, pesant 638 grammes, contient en poids :

| | | |
|--|---------|----------------|
| Brou ou mésocarpe huileux. | 220 gr. | 34,5 pour 100. |
| Coque ligneuse très-dure ou endocarpe. . | 346 | 54,2 |
| Graine à albumen huileux. | 72 | 11,3 |
| | <hr/> | <hr/> |
| | 638 | 100,0 |

Analyse du brou.

| | |
|--|--------|
| Perte d'humidité à 100 degrés. | 2,38 |
| Résidu de l'incinération. | 0,82 |
| Matière grasse solide (huile de palme), pour 100. . . . | 71,60 |
| Matière grasse pour 100 parties de brou supposé sec. . | 73,34 |
| Densité de la matière grasse solide à 15 degrés. | 0,9516 |

Analyse de la graine.

| | |
|--|--------|
| Poids de 1 litre. | 808,80 |
| Perte d'humidité à 100 degrés. | 7,14 |
| Résidu de l'incinération. | 1,80 |
| Matière grasse solide, pour 100. | 46,44 |
| Matière grasse p. 100 part. de graines supposées sèches | 50,01 |
| Densité de la matière grasse solide à 15 degrés. | 0,9574 |

Parmi les produits exotiques analysés, il s'en trouve un grand nombre dont la richesse en matière grasse est utile à connaître. Chacun des ces produits a été l'objet des mêmes essais que le fruit de palmier. Je me bornerai à rapporter ici les résultats du traitement de quelques fruits et graines débarrassés de leurs téguments non huileux.

| | |
|---|-------|
| Ben allé (<i>Moringa pterigosperma</i>). | 36,20 |
| Carapa touloucouana (<i>Carapa touloucouana</i>). | 65,04 |
| Carapa de la Guyane (<i>Carapa Guyanensis</i>). | 70,21 |
| Dika du Gabon (<i>Irvengia Barteri</i>). | 59,55 |
| Galba du Gabon (<i>Colophyllum Calaba</i>). | 69,46 |
| Graines de Lophira (<i>Lophira alata</i>). | 48,87 |
| Illipé Noungou (<i>Bassia species</i>). | 58,12 |
| Noix de Baneoul (<i>Alourites triloba</i>). | 63,12 |
| Noix du Brésil (<i>Bertholletia excelsa</i>). | 66,74 |
| Noix de Coula (<i>Coula edulis</i> , Baill.). | 32,88 |
| Noix de M'poga (<i>Incertæ sedis</i>). | 58,25 |
| Noix de Pentadesma (<i>Pentadesma steartifera</i>). | 62,87 |
| Noix ouabé (<i>Omphalea diandra</i>). | 64,58 |
| Owala du Gabon (<i>Pentaclethra macrophylla</i>). | 48,92 |
| Palmier ouara (<i>Astrocaryum vulgare</i>). | 37,22 |

L'extraction de la matière grasse des produits huileux a été faite dans mes expériences au moyen du sulfure de carbone préalablement rectifié par un procédé que j'ai fait connaître. L'appareil à épuisement continu qui m'a servi diffère de ceux que l'on connaît par sa disposition et la manière dont il fonctionne. Dans cet appareil, le dissolvant arrive à l'état de vapeur jusqu'au moment où l'on arrête l'opération quand la matière en traitement est complètement épuisée. D'après quelques essais faits en grand, j'ai tout lieu de croire que cet appareil pourra être employé utilement dans l'industrie.

Pour connaître les changements que les corps gras éprouvent au contact de l'air, j'ai commencé par soumettre à l'analyse

élémentaire cinquantes espèces d'huiles obtenues par le même procédé dans des conditions bien déterminées et pour ainsi dire invariables. J'ai obtenu ainsi les quantités respectives de carbone, d'hydrogène et d'oxygène contenues dans ces huiles. Cela fait, j'ai mis 10 grammes de chacune d'elles dans des capsules plates en verre qui ont été recouvertes d'une feuille de papier non collé et exposées pendant dix-huit mois à l'air, à la lumière diffuse et à la température ordinaire du laboratoire.

On a pesé les capsules de trois en trois mois, en notant chaque fois le changement de poids. Tous les corps gras sans exception ont augmenté d'une quantité comprise entre 2,5 et 8,5 pour 100; mais un fait digne de remarque, c'est que l'augmentation n'a pas été continue et régulière pendant toute l'expérience; il y a eu au contraire diminution à partir d'une certaine époque, de telle sorte que si on représente graphiquement le phénomène, on a une courbe qui s'élève graduellement jusqu'à un certain point maximum, s'abaisse ensuite lentement, et finit par devenir parallèle à l'axe des abscisses, mais seulement après un grand laps de temps.

Les résultats de mes expériences montrent que le phénomène de l'oxydation des huiles à l'air n'est pas aussi simple que de Saussure l'a admis. La quantité d'acide carbonique produite ne représente pas en effet le quart du carbone disparu. Le reste forme avec l'hydrogène et l'oxygène des combinaisons volatiles à odeur suffocante que j'ai pu recueillir, et dans lesquelles j'ai constaté la présence de l'acide acétique, de l'acide acrylique et d'une petite quantité d'acroléine.

Les feuilles de papier blanc servant à recouvrir les capsules où se fait l'oxydation des corps gras acquièrent au bout d'un certain temps une coloration brune due à l'action des composés volatils dégagés des huiles.

Certains ouvrages anciennement imprimés présentent une coloration probablement due à une cause analogue, c'est-à-dire à l'action des produits résultant de l'oxydation lente de l'huile qui entre dans l'encre d'imprimerie, surtout quand cette huile n'a pas été suffisamment épaissie par la chaleur.

Sur l'action réciproque de la glycérine et de l'acide oxalique : application à la préparation industrielle de l'acide formique concentré, et monohydraté.

Par M. LORIN.

L'étude du formamide, que j'ai faite en généralisant le mode de production de ce corps, et d'autres travaux que je me suis proposé de faire sur la série formique, m'ont porté à modifier d'abord le procédé de préparation de l'acide formique et à le rendre industriel. C'est le résultat de mes recherches, entreprises pour atteindre ce but, que j'ai l'honneur de faire connaître à l'Académie.

On sait que l'acide formique peut être obtenu en dédoublant l'acide oxalique sous l'influence de la glycérine. La préparation fondée sur cette réaction est régulière, à la condition d'ajouter de l'eau au mélange, afin de déterminer la séparation de l'acide formique dissous, lequel est retenu jusque vers 200 degrés et finit par se décomposer en eau et en oxyde de carbone. Ainsi obtenu, cet acide contient alors de 4 à 5 pour 100 d'acide formique vrai. Je me suis proposé de trouver un autre procédé pouvant fournir facilement de l'acide formique concentré et monohydraté, sans l'intervention nécessaire de l'eau pour l'extraction de l'acide formique et sans passer par les formiates : j'ai résolu complètement ce double problème en étudiant l'action de l'acide oxalique solide ajouté par parties à la glycérine, la décomposition de cet acide en eau, en acide carbonique et en acide formique ayant toujours lieu, au fur et à mesure qu'on l'ajoute. Déjà maître du procédé de préparation de l'acide concentré en décembre dernier, j'en ai reculé la publication pour rendre plus complète l'étude du phénomène. Depuis, j'en ai précisé les conditions et j'ai pu en obtenir comme conséquence l'acide formique d'une concentration plus grande, et l'acide formique cristallisable, sans recourir à la décomposition du formiate de plomb par l'hydrogène sulfuré. J'ai observé d'ailleurs un certain nombre de faits nouveaux qui seront exposés dans le cours de cette note, et en particulier un mode de préparation des éthers formiques.

I. Préparation industrielle de l'acide formique à 56 centièmes.

— On chauffe le mélange d'acide oxalique ordinaire avec la glycérine déshydratée ou commerciale. A 75 degrés la réaction commence et se montre en pleine activité à 90 degrés. En même temps que l'acide carbonique se dégage, il passe un liquide aqueux chargé d'acide formique. Par l'addition d'une nouvelle quantité d'acide oxalique faite quelque temps après que le dégagement d'acide carbonique a cessé, la décomposition recommence immédiatement; un liquide passe de nouveau, plus riche cette fois en acide formique; et, par des additions successives d'acide oxalique, la richesse en acide formique du liquide obtenu pendant cette série de réactions va toujours en croissant, jusqu'à ce qu'elle atteigne une limite qui est exactement celle que doit donner l'acide oxalique cristallisé. L'équivalence



montre que 126 grammes d'acide oxalique fournissent 82 grammes d'acide formique aqueux qui doit contenir, et contient en effet 56 pour 100 d'acide formique vrai. L'existence de cette limite est la conséquence de la combinaison répétée et successive de l'acide formique que retient la glycérine avec cet alcool polyatomique, combinaison rendue évidente surtout par ce fait, que la quantité d'eau éliminée de la glycérine est équivalente à la quantité d'acide formique fixé, dans chacune des phases successives de la réaction.

Dans une première série d'expériences, l'acide formique aqueux de chaque kilogramme d'acide oxalique ajouté par portions de 250 grammes a titré 24, 44, 53; dans une deuxième série, 17, 33, 41, 46, 50 et 51, 5 : le titre s'élève plus rapidement au commencement de l'opération. L'excès d'eau accusé par ces expériences dans les premiers produits paraît donc résulter de la formation d'un composé de glycérine et d'acide formique, cet acide ne prenant naissance avec un titre constant qu'à partir du moment où ledit composé cesse de se former. La limite de saturation s'est trouvée telle, qu'elle correspond aux 70 centièmes de la quantité d'acide formique qui aurait été nécessaire pour saturer toute la glycérine, en donnant une monoformine.

Cette préparation de l'acide formique à 56 est continue et tellement régulière, qu'elle présente l'exemple d'une des opérations les plus faciles de la chimie. Il est inutile de se préoccuper de la température, le dégagement d'acide carbonique signalant les phases initiale et finale de l'opération. En partant de 1 kilogramme de glycérine et par des additions successives de 250 grammes d'acide oxalique, on arrive bientôt à obtenir, pour chaque kilogramme d'acide ajouté en une fois, 650 grammes d'acide formique à 56. Il est d'ailleurs facile de voir que dans ces conditions l'acide formique à 25 pour 100 ne coûte pas plus à poids égal que l'acide oxalique qui a servi à l'obtenir, car, par l'addition d'eau, en formant un litre de chaque quantité d'acide formique recueilli dans la deuxième série d'expériences, j'ai obtenu les titres 21, 26, 31, 33, 34. Arrivé à la saturation de la glycérine, 1 kilogramme d'acide oxalique fournit 1^h,5 d'acide formique à 25. J'ajoute que l'opération peut se faire indéfiniment, et que si, après un temps très-long, on est obligé de changer de glycérine, c'est qu'il est impossible d'éviter des pertes qui se produisent insensiblement et la présence de petites quantités d'impuretés que contient toujours l'acide oxalique. La même glycérine m'a servi plusieurs mois, les opérations durant nuit et jour, sans interruption.

II. *Acide formique à 75 centièmes.* — Je fais agir sur la glycérine saturée de l'acide oxalique déshydraté ; j'obtiens ainsi de l'acide formique au titre moyen 75. Toutefois, l'action de la chaleur doit être ici très-ménagée pour éviter le boursoufflement, la décomposition de l'acide oxalique commençant avant 50 degrés.

III. *Acide formique monohydraté et cristallisable.* — On sait que l'acide formique monohydraté a été obtenu jusqu'ici en décomposant le formiate de plomb par l'hydrogène sulfuré, opération longue, pénible, et qui ne réussit guère entre les mains des commençants. J'ai d'abord substitué au formiate de plomb le formiate de cuivre, sel très-soluble relativement, facile à faire cristalliser, à déshydrater et à décomposer par l'hydrogène sulfuré, donnant la quantité théorique d'acide formique. Ce ne sera probablement pas le seul cas où la substitution du

sel de cuivre au sel de plomb soit préférable pour la préparation des acides organiques. Bientôt, pour enlever les 25 centièmes d'eau à l'acide formique, j'ai pensé à utiliser l'acide oxalique déshydraté, de préférence à tout autre corps. En effet, en faisant agir cet acide sur de l'acide formique à 70, la température s'élève, le mélange devient liquide en chauffant avec quelque précaution, puis, abandonné à lui-même, il cristallise ; en décantant et en distillant pour séparer l'acide oxalique dissous, on obtient de l'acide formique à un titre voisin de 100, lequel, par un abaissement convenable de température, donne de l'acide formique *cristallisable*.

IV. *Expériences diverses.* — Dans le cours de ce travail, j'ai observé les faits suivants : 1° De tous les formiates le formiate de cuivre décomposé par la chaleur donne seul de l'acide formique d'une certaine concentration, 82. 2° Quelques précautions que j'aie prises, j'ai rarement obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur les formiates des acides à 70, et toujours en quantité faible relativement. Avec le biformiate, je n'ai pas été plus heureux. 3° Le dédoublement de l'acide oxalique ordinaire ou déshydraté, sous l'influence des acides acétique et formique, pourrait être utilisé pour la préparation de l'acide formique. 4° L'acide oxalique déshydraté, soumis seul à l'action ménagée de la chaleur, m'a donné, dans une expérience, une quantité notable d'acide formique à 55 degrés. 5° Au point de vue théorique, l'emploi de l'acide sulfurique comme absorbant de la vapeur aqueuse a présenté quelque intérêt. J'ai opéré sur de l'acide formique à 57,5, aux mois de novembre et décembre, à la température du laboratoire. Une pesée et un titrage faits tous les trois jours, à la même heure, m'ont permis de suivre avec soin le phénomène. L'eau s'absorbe toujours plus rapidement que l'acide, et le titre s'étant élevé jusqu'à 63, le rapport de l'acide et de l'eau a convergé et s'est maintenu vers la limite 1,7. Ce rapport, qui diffère peu de $\frac{1}{3} \frac{1}{7} = 1,704$, semble indiquer, dans ces conditions, l'existence d'un hydrate d'acide formique répondant à la formule $C^2H^2O^4, 3HO$. Le renouvellement de l'acide sulfurique bouilli n'a pas altéré ce rapport d'une manière sensible. 6° La préparation plus facile du formamide, celle surtout de l'oxyde de carbone pur par l'acide

formique et l'acide sulfurique sont encore une des conséquences de ce travail.

Mode nouveau de préparation des éthers formiques.

Par M. LORIN.

Dans son rapport sur les produits de l'exposition internationale de Londres, M. Hofmann s'exprime ainsi : « Le formiate et le butyrate d'amyle constituent des essences remarquables par la suavité de leur odeur, présentant une certaine analogie avec l'acétate correspondant. Le prix plus élevé de l'acide formique et de l'acide butyrique est cause que ces substances ne sont point encore produites sur une assez grande échelle. » Cette lacune, qu'a signalée l'éminent chimiste, se trouve en partie comblée, non-seulement d'une manière indirecte par le nouveau procédé de préparation de l'acide formique, mais encore, et d'une manière directe, par le mode suivant de production des éthers formiques. Lorsqu'à de la glycérine saturée on ajoute en même temps de l'acide oxalique et de l'alcool correspondant à l'éther qu'on veut avoir et en proportions à peu près équivalentes, la réaction que j'ai indiquée se maintient ; l'acide formique produit se combine à l'état naissant avec l'alcool. Il convient de ramener les vapeurs dans la cornue, et de ne distiller que quelque temps après que la décomposition de l'acide oxalique est complète. On purifie l'éther à la manière ordinaire. Avec 500 grammes d'alcool amylique, j'ai obtenu un même poids d'éther amyloformique.

Les expériences ont été faites à l'École de Pharmacie, au laboratoire particulier de M. Berthelot.

Sur la cause de la cristallisation des solutions sursaturées et sur la dissémination du sulfate de soude dans l'air.

Par M. VIOLETTE.

Dans le mémoire que j'ai eu l'honneur de soumettre à l'Académie dans la séance du 24 avril dernier, je n'ai point parlé, à

dessein, des faits constatés par moi depuis 1860, relativement à la dissémination des parcelles de sulfate de soude dans l'air; je m'étais proposé d'en faire l'objet d'une communication spéciale lorsque j'aurais complété mon travail. Mais la note de M. Gernez insérée dans les *Comptes rendus* de cette même séance, étant de nature à établir une confusion entre ses expériences et celles que j'ai faites antérieurement sur le même sujet, je crois devoir rappeler les faits principaux auxquels je suis arrivé jusqu'ici. J'ai établi par des expériences décrites en partie dans les *Mémoires de la Société des sciences de Lille* (1860, 2^e série, t. VII, p. 190 à 194), résumées dans la *Revue des Sociétés savantes* du 27 mars 1863, p. 138 et suiv., et j'ai en outre vérifié depuis les résultats généraux suivants :

1° La substance qui détermine la cristallisation subite des solutions salines n'est pas répandue dans l'atmosphère d'une manière continue; elle paraît disséminée au même degré que les germes qui produisent les générations dites spontanées.

2° L'air détermine la cristallisation subite des solutions sursaturées par l'action qu'exerce sur elles une substance solide qu'il tient en suspension.

3° De là cette conséquence : que des solutions sursaturées doivent se conserver indéfiniment dans des ballons ouverts à cols sinueux. (Je possède de semblables ballons ouverts, suspendus depuis 1860 dans le laboratoire de la Faculté des sciences de Lille.)

4° Si les corps exposés à l'air pendant un temps convenable déterminent la cristallisation des solutions salines sursaturées, cela tient à ce que l'air a déposé à leur surface une substance solide qui jouit de cette propriété.

5° Cette substance est dissoute ou modifiée par l'eau; le chlore, le brome, la plupart des gaz, l'alcool, l'éther, etc., sont sans action sur elle.

J'ai établi en outre, dans le mémoire que j'ai eu l'honneur de soumettre à l'Académie, que :

6° La substance qui fait cristalliser les solutions sursaturées de sulfate de soude est détruite par une température comprise entre 34 degrés et 33°,5.

En ce qui concerne le sulfate de magnésie, j'ai établi par des expériences encore inédites que :

7° La substance qui fait cristalliser les solutions de ce sel est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et qu'elle perd seulement son action vers 108 degrés ; à 100 degrés elle la possède encore. J'ajouterai que pour le sulfate de magnésie et l'alun, un froid de 18 degrés au-dessous de zéro ne fait point cesser la sursaturation.

En cassant les cols de ballons lavés extérieurement, on chauffés et enduits de cire fondue, dans lesquels se trouvaient des solutions sursaturées, concurremment avec d'autres ballons contenant du sucre et de l'eau de levûre, et en employant toutes les précautions employées par M. Pasteur dans des expériences analogues, j'ai obtenu des résultats qui ont été communiqués à la Société des sciences de Lille en 1863 et dont il a été fait mention dans le tome X de ses *mémoires*, p. 476 et 506, et dans les comptes rendus des travaux de l'année scolaire 1862-63, Académie de Douai, séance de rentrée des facultés, p. 34. Depuis, j'ai continué ces expériences et je les continue encore en opérant sur de l'air pris à différentes hauteurs, et dans des circonstances diverses, sur l'air des plaines ou de la surface de la mer, sur l'air des bois, des habitations, etc., et, aujourd'hui comme alors, je puis dire que :

8° L'air ordinaire ne renferme que çà et là, et sans aucune continuité, la cause qui détermine la cristallisation subite des solutions salines sursaturées. Ici, il y a des poussières propres à provoquer telle ou telle cristallisation ; là il n'y en a pas. Il y en a peu ou beaucoup, selon les lieux et les circonstances atmosphériques dans lesquels on opère (je me sers à dessein des termes employés par M. Pasteur dans son travail sur les corpuscules de l'air). Il semble même que l'air des habitations en contient plus que l'air de la campagne, et que l'air commun que nous respirons renferme beaucoup moins de poussières propres à la cristallisation que de poussières propres aux générations dites spontanées. Il y a donc une corrélation évidente entre ces deux ordres de phénomènes. Dans un cas, comme l'a prouvé M. Pasteur, la vie se développe dans un milieu organique par l'apparition d'un germe, c'est-à-dire d'un être organisé ; dans

l'autre, la cristallisation se produit au sein d'un milieu minéral par la présence d'une poussière qui joue là en quelque sorte le rôle d'un germe minéral. Ces expériences, comme on le voit, servent de réfutation à l'un des arguments des partisans des générations spontanées.

Depuis longtemps déjà circulait en Allemagne une théorie à l'aide de laquelle on expliquait les phénomènes de sursaturation par la présence dans l'air de petits cristaux des substances qui peuvent donner des solutions sursaturées. Mais ce qui montre bien le peu d'importance que l'on attachait à cette *hypothèse* à l'époque où mes premières recherches ont commencé, c'est que, en 1858, M. Schröder s'élève avec force contre elle en la traitant d'invraisemblable, comme je l'ai indiqué dans mon mémoire.

J'ajouterai que je m'estime très-heureux d'avoir eu la bonne fortune de rencontrer sitôt dans les travaux de M. Gernez une vérification des résultats de mes expériences, à laquelle j'étais bien loin de m'attendre.

Sur un nouvel appareil de filtrage.

Par M. S. CHANTRAN.

M. Coste présente un nouvel appareil de filtrage inventé par M. Samuel Chantran, appariteur au Collège de France et chargé de ses expériences de pisciculture; il s'exprime en ces termes :

Les eaux de Paris sont, la plupart du temps, remplies de limon et d'insectes de toute espèce; elles portent avec elles la mortalité dans nos réservoirs; le filtre imaginé par M. Samuel Chantran, et que je mets sous les yeux de l'Académie, permet de clarifier instantanément les eaux les plus bourbeuses et de les rendre d'une pureté parfaite.

Ce filtre, comme on peut le voir, est d'une extrême simplicité; il se compose de deux compartiments qui donnent 5,000 litres d'eau limpide en vingt-quatre heures.

Il est facile de varier la forme de l'appareil; quant à l'efficacité du filtrage, l'épreuve en a été faite depuis deux ans dans

mon laboratoire du Collège de France; elle est complète et les résultats obtenus sont magnifiques.

Il y a plus : comme le mécanisme du filtrage repose sur l'emploi d'éponges superposées, nous avons constaté que le passage de l'eau par l'éponge facilite son aération et lui donne une qualité meilleure.

Le nouveau filtre de M. Samuel Chantran serait avantageux pour les armées en campagne; nos malheureux soldats ne seraient plus exposés à boire de l'eau saumâtre ou bourbeuse. Dans la marine, l'application en serait aussi très-utile; les eaux conservées, qui se corrompent si vite, reprendraient en un instant leur pureté primitive, et le procédé est si expéditif, qu'en multipliant les compartiments on peut filtrer autant d'eau qu'on veut.

Sur le principe actif du curare.

Par M. W. PREYER.

En 1828, MM. Boussingault et Roulin ont trouvé dans le curare une substance qu'ils regardèrent comme un alcaloïde, mais ni eux ni plusieurs autres chimistes n'ont pu obtenir cette substance à l'état cristallisé. C'est pour cela que je n'ai commencé mes recherches qu'avec peu d'espoir de les voir couronnées de succès. Je les ai entreprises dans le laboratoire du Collège de France, à la demande de M. Claude Bernard qui a bien voulu me confier une grande quantité de curare de trois provenances différentes. De ces trois espèces de curare j'ai extrait le même alcaloïde cristallisable et plus toxique que le curare, formant des sels cristallisables également plus toxiques que le curare.

Les méthodes que j'ai employées sont celles que l'on suit généralement aujourd'hui pour extraire d'une plante l'alcaloïde qu'elle contient. Seulement il fallait les modifier un peu à cause des substances qui n'appartiennent pas à la plante, mais qui ont été mises par les Indiens dans les calebasses ou dans les petits pots d'argile avec le curare pour donner à celui-ci plus de consistance et pour le mieux conserver, comme l'a raconté

A. de Humboldt. De ce genre sont la résine et la gomme et peut-être la chaux du curare. Pour les enlever, on n'a besoin que de traiter celui-ci d'abord par l'alcool et puis par l'eau. Ces deux liquides dissolvent également bien la curarine et ses sels solubles, mais l'alcool ne dissout du curare qu'un tiers ou un quart, tandis que l'eau en dissout plus de neuf dixièmes. C'est pour cela qu'il est préférable de traiter d'abord le curare pulvérisé (après avoir ajouté quelques gouttes d'une solution saturée de carbonate de soude), par l'alcool absolu bouillant, puis de distiller et de reprendre le résidu dans la cornue par l'eau distillée. La résine insoluble dans l'eau peut être ainsi isolée par filtration. Le liquide qui passe est précipité par un excès de bichlorure de mercure. Le précipité contenant toute la curarine est lavé par l'eau, puis suspendu dans un peu d'eau et décomposé par un courant d'hydrogène sulfuré. Après avoir filtré et lavé le sulfure de mercure, on obtient une solution de chlorhydrate de curarine. Mais elle n'est pas pure, et ce n'est qu'en répétant l'opération (le bichlorure de platine est également applicable) plusieurs fois que l'on obtient une solution incolore ou presque incolore de chlorhydrate de curarine qui cristallise sous la cloche de la machine pneumatique.

Voici un autre procédé. Après avoir enlevé du curare la gomme et la résine, on ajoute à la solution aqueuse quelques gouttes d'acide azotique et l'on précipite par l'acide phosphomolybdique (1). Le précipité volumineux est décomposé par l'hydrate de baryte, séché à 100 degrés et puis traité par l'alcool absolu. Celui-ci n'en extrait presque rien que la curarine, qui peut être précipitée de l'alcool absolu par un excès d'éther anhydre. Seulement il faut filtrer bien vite et dissoudre, immédiatement après, les flocons blancs sur le filtre par l'eau ou par l'alcool, parce qu'ils se transforment, au contact de l'air atmosphérique, en gouttes brunes et huileuses. La solution aqueuse ne cristallise que rarement, mais lorsqu'on traite le résidu brun par le chloroforme, on obtient une solution incolore qui, évaporée à froid, laisse dans le vase des cristaux incolores de curarine. En modifiant le procédé, j'ai obtenu le chlor-

(1) Sonnenschein et De Vrij, *Annales de Liebig*, p. 115.

hydrate, le nitrate, le sulfate et l'acétate de curarine dans un état cristallin. Des sels insolubles, le chloroplatinate seul a un aspect cristallin, et c'est la seule combinaison que j'aie pu analyser, car tous les sels solubles et la curarine pure brunissent quand on les sèche, même à une température peu élevée. L'analyse du chloroplatinate conduit à la formule



Mais parce qu'il est sans analogie qu'un alcali végétal se combine tout simplement avec le bichlorure de platine sans acide chlorhydrique, je n'ose pas encore attribuer à la curarine la formule



ou un multiple.

Il est à remarquer que c'est la même combinaison qui se forme lorsqu'on ajoute à une solution de curarine pure le $PtCl^2$ ou lorsqu'on précipite le chlorhydrate.

L'équivalent du chloroplatinate est de 315,2; la formule exige 318,7.

En tout cas il résulte des analyses que la curarine ne contient pas d'oxygène. Ainsi c'est avec l'araribine, découverte par M. Kieth dans l'écorce de l'*arariba rubra* (Martius), le seul alcali végétal qui, ne contenant pas d'oxygène, est néanmoins cristallisable. Mais tandis que l'araribine est volatile, il paraît, d'après quelques expériences que j'ai faites, que la curarine ne l'est pas. C'est une substance hygroscopique d'une amertume extrêmement persistante, cristallisant comme des sels solubles en prismes quadrilatéraux, incolores, solubles dans l'eau et l'alcool en toute proportion, peu solubles dans le chloroforme et l'alcool amylique, insolubles dans l'éther anhydre, le benzol, l'essence de térébenthine, le sulfure de carbone.

La curarine bleuit très-faiblement le tournesol, ses sels solubles ne le rougissent pas.

L'acide sulfurique pur concentré, ajouté à de la curarine pure, lui donne une couleur bleue magnifique très-persistante; c'est ce qui ne se fait pas avec la strychnine. Le bichromate de potasse et l'acide sulfurique produisent avec la curarine la

même couleur violette qu'avec la strychnine, seulement elle est beaucoup plus persistante. L'acide azotique concentré donne à la curarine une couleur de pourpre.

C'est ainsi que l'on peut facilement découvrir la présence de la curarine dans les liquides des animaux qui ont été empoisonnés par cette substance. Il faut les évaporer, extraire le résidu par l'alcool absolu, évaporer et ajouter une goutte d'acide sulfurique. La couleur bleue indique la présence de la curarine.

Quant à la plante qui produit cet alcali, il paraît que ce n'est pas une seule espèce, mais qu'il y a peut-être plusieurs plantes produisant le même alcaloïde. On ne saurait s'expliquer autrement la diversité des récits publiés par des voyageurs savants et dignes de confiance. Il paraît qu'une de ces plantes est la *Paulinia cururu*. M. Claude Bernard m'a donné trois petits fruits secs de cette plante. Je les ai traités pendant trois jours par de l'eau acidifiée et au liquide rouge filtré j'ai ajouté du carbonate de soude. Après avoir évaporé à siccité et extrait le résidu amorphe par l'alcool absolu, j'ai obtenu une substance d'une nature basique, d'une odeur particulière et dont les propriétés physiologiques ne pouvaient être distinguées de celles de la curarine.

J'é termine cette note en remerciant M. Claude Bernard, qui m'a fourni avec une généreuse libéralité les moyens de faire ces recherches dans son laboratoire au Collège de France. J'adresse aussi mes remerciements à M. A. Wurtz, qui m'a permis de faire les analyses élémentaires dans son laboratoire à l'École de Médecine.

J'espère bientôt pouvoir donner plus de détails sur la constitution de la curarine et de ses sels.

Sur les causes d'erreur que présente l'étude des dissolutions sursaturées.

Par M. GERNEZ.

Les recherches dont j'ai eu l'honneur de communiquer les résultats à l'Académie ayant été l'objet de critiques diverses

présentées par des chimistes dont le mérite est connu de tous, je crois utile, pour permettre à chacun de répéter mes expériences et d'en contrôler l'exactitude, d'indiquer, avec les causes d'erreur qu'il faut éviter, les soins minutieux qu'elles exigent et les précautions presque puériles nécessaires à leur succès; ces détails, sur lesquels je n'ai pas, faute d'espace, insisté suffisamment jusqu'ici, me permettront d'expliquer les résultats obtenus par mes savants contradicteurs.

1° Tout le monde sait qu'il existe dans les lieux habités et principalement dans les laboratoires, une multitude de parcelles solides tenues en suspension dans l'air en mouvement et qui se déposent à la surface de tous les corps. Il suffit d'agiter un objet quelconque recouvert d'aspérités et qui a séjourné à l'air, un morceau de drap par exemple, pour voir apparaître un nuage de poussière. Cet effet qu'une agitation brusque rend visible à l'œil, le moindre mouvement le produit en petit. De là autour d'un observateur en mouvement une sorte d'atmosphère de corpuscules en suspension empruntés aux milieux où il a séjourné et qui peuvent venir au contact des liquides sur lesquels il expérimente. Cette cause d'erreur, signalée par M. Pasteur à l'occasion de ses recherches relatives aux germes des organismes inférieurs, devient ici d'autant plus manifeste que l'on peut immédiatement constater son influence par la solidification instantanée de la dissolution sursaturée de sulfate de soude au-dessus de laquelle on agite un objet qui a séjourné à l'air. On peut l'éviter par l'usage de vêtements fraîchement lavés ou qui n'ont pas été exposés aux poussières des laboratoires.

2° Un certain nombre des substances dont on peut préparer des solutions sursaturées ne se déshydratent qu'à des températures relativement élevées; quelques cristaux non modifiés peuvent rester adhérents aux parois des vases qui contiennent la solution et dont ils produiront la cristallisation, soit lorsqu'on amènera le liquide jusqu'à l'endroit qu'ils occupent, soit lorsqu'on les en détachera par l'agitation du vase ou par l'introduction d'un corps qui aura frotté accidentellement contre la paroi.

3° Parmi ces substances, celles qui sont efflorescentes se di-

visent spontanément en particules d'une ténuité extrême qui peuvent pénétrer dans tous les vases ouverts librement à l'air et rester en suspension dans les fluides qui ne les dissolvent pas, comme certains précipités qui troublent les liquides au sein desquels ils se produisent et restent un temps considérable sans se déposer. Ces particules se rencontrent fréquemment dans l'alcool, le sulfure de carbone, les essences, les huiles, etc., contenus dans des flacons qui ont été fréquemment ouverts, et ce sont elles qui déterminent la solidification des solutions saturées de sulfate de soude, que dans un examen superficiel on est conduit à attribuer au liquide lui-même.

4° Un autre phénomène, qui peut occasionner de fréquentes méprises, est l'adhérence de certains cristaux aux corps solides sur lesquels ils se sont déposés. L'alun, par exemple, qui a cristallisé sur des tiges de cuivre, de fer ou de verre, résiste à plusieurs lavages à l'eau froide, et il faut les soumettre à l'action de l'eau bouillante, ou les laisser séjourner quelques heures dans l'eau froide pour les débarrasser de cette couche invisible. On ne sera pas étonné de ce fait, si l'on songe que les surfaces les plus polies apparaissent au microscope hérissées d'aspérités entre lesquelles peuvent se loger les parcelles cristallines que l'on pourra difficilement enlever à l'eau froide, si elles y sont, comme l'alun, peu solubles.

Ces considérations conduisent à l'explication de deux expériences présentées récemment comme contradictoires des miennes. Un courant d'hydrogène qui a traversé une couche d'huile déposée à la surface d'une solution sursaturée de sulfate de soude en détermine la cristallisation. Cette expérience réussit en effet quand on opère avec l'huile ordinaire qui a séjourné dans le laboratoire; mais elle est complexe, et l'on peut se demander si c'est l'hydrogène ou l'huile qui détermine le phénomène ou bien l'action simultanée de ces deux corps sur la liqueur. J'ai essayé l'action de l'hydrogène seul; un courant de ce gaz prolongé pendant plus de vingt-quatre heures n'a produit aucun effet. L'huile, au contraire, amenée seule dans un ballon, a déterminé au bout de quelques instants la cristallisation du sulfate de soude. Mais était-ce la substance même de l'huile ou quelque matière en suspension qui produisait le phé-

nomène? Pour le reconnaître, j'ai agité l'huile avec de l'eau à diverses reprises, et je l'ai de nouveau introduite au contact du sulfate de soude dans un ballon dont l'air avait été chassé par l'ébullition : elle s'est trouvée complètement inactive. Une température de 40 à 50 degrés a produit le même effet que l'eau. Le courant d'hydrogène tamisé à travers l'huile traitée par l'eau ou chauffée n'a jamais donné que des résultats négatifs. C'est par suite d'une méprise de ce genre que Lœwel a indiqué l'alcool comme faisant cristalliser la solution sursaturée; il n'a cette propriété qu'autant qu'il a été longtemps exposé à l'air.

Quant à la limaille de fer, dont le mode de production explique suffisamment l'impureté, il suffit de la traiter à l'abri de l'air par l'eau distillée pour la rendre tout à fait inactive; on peut constater dans les eaux de lavage la présence de l'acide sulfurique et de la soude. Ces deux expériences n'infirment donc pas les résultats que j'ai annoncés.

On m'a objecté aussi une expérience de Lœwel que l'on répète dans les cours de chimie avec un ballon contenant une dissolution sursaturée d'alun et recouvert d'un papier. Lorsqu'on enlève le papier sans précaution, on voit immédiatement apparaître à la surface du liquide un ou plusieurs points blancs qui grossissent et envahissent bientôt toute la masse liquide. Mais si l'on ne produit aucune agitation dans l'air et si l'on découvre doucement l'orifice, la cristallisation n'est pas immédiate; elle peut même n'être déterminée que très-longtemps après, vingt jours et plus, lorsqu'on abandonne le ballon sans le couvrir, à la campagne, dans un lieu découvert et peu fréquenté. Mais au bout d'un temps plus ou moins long il finit toujours par y avoir cristallisation; comme pour le sulfate de soude, cela tient à la chute d'une parcelle d'alun dans le liquide. C'est une conséquence d'expériences analogues à celles que j'ai faites sur le sulfate de soude et qui démontrent que l'alun se rencontre très-souvent dans les poussières de l'air.

J'ai annoncé récemment qu'une parcelle solide de la substance dissoute était nécessaire pour déterminer la cristallisation des solutions sursaturées de sulfate, carbonate et acétate de soude, de sulfate de magnésie et d'alun. Ce résultat s'applique aux dissolutions d'hyposulfite et de phosphate de soude, d'acétate de

plomb et de sulfate de fer, les seules que j'aie pu étudier jusqu'ici. En sera-t-il de même des autres solutions sursaturées dont j'ai donné la liste, à laquelle il faut joindre l'azotate de strontiane, l'acétate de zinc, le citrate de soude et l'acide racémique? C'est en ce moment l'objet de mes recherches.

*Addition à des notes précédentes sur la cristallisation
des dissolutions salines sursaturées ;*

Par M. GERNEZ.

Les expériences que j'ai fait connaître précédemment me paraissent avoir établi la présence de plusieurs corps cristallisés en suspension dans l'atmosphère, et particulièrement l'existence normale du sulfate de soude; j'avais réussi à extraire de l'air des quantités de ce sel assez notables pour en rendre les cristaux facilement visibles au microscope. Cependant, cette substance ayant été recueillie dans de l'eau contenue dans des vases de verre, j'ai cru qu'il ne serait pas sans intérêt de répéter l'expérience avec des appareils de platine que M. Thenard a mis gracieusement à ma disposition. J'évitais ainsi toute objection provenant de l'action dissolvante de l'eau sur la matière du verre.

J'ai distillé deux fois dans un alambic de platine de l'eau que j'ai placée dans un tube coudé de même métal, et j'ai fait traverser lentement cette eau par plusieurs mètres cubes d'air puisé par aspiration au milieu du parc de Talnay, et à une grande distance des habitations. Quelques gouttes de cette eau, soumises à l'évaporation sur une lame de verre, ont laissé voir au microscope des cristaux dont le mode de groupement est tout à fait semblable à celui des cristaux de sulfate de soude, s'effleurissant à l'air, pouvant reprendre de l'eau et s'effleurir encore. J'ai observé de plus d'autres cristaux sur la nature desquels je ne puis actuellement me prononcer.

Recherches sur les propriétés chimiques de la chlorophylle.

Par M. FILHOL.

Dans le courant du mois d'avril 1865, j'ai eu l'honneur de lire à l'assemblée des délégués des Sociétés savantes, qui a eu lieu à la Sorbonne, un travail relatif aux propriétés chimiques de la chlorophylle. Les principales expériences servant à établir l'exactitude des faits nouveaux que j'exposais ont été faites en présence de savants nombreux qui assistaient à la séance, et j'ai remis à M. Blanchard, secrétaire du comité, un extrait fort détaillé de mon mémoire, afin qu'il pût être livré à la publicité dans la *Revue des Sociétés savantes*. J'étais loin de prévoir que ce journal allait cesser de paraître, et que mon manuscrit resterait sans utilité pour établir mes droits à la priorité en ce qui concerne les découvertes qui s'y trouvaient consignées. M. Fremy ne faisant pas mention de mes recherches dans le nouveau travail qu'il vient de publier, j'en ai conclu qu'il n'en avait pas eu connaissance, et j'ai cru devoir adresser à l'Académie un résumé du mémoire que j'ai laissé entre les mains de M. Blanchard dans le courant du mois d'avril dernier, afin de conserver mes droits à la priorité pour certains faits que je crois avoir décrits le premier, et qui me paraissent importants.

Aucun des procédés proposés jusqu'à ce jour pour préparer la chlorophylle ne permet de l'obtenir à l'état de pureté. Muller, Berzélius, M. Morot, etc., ayant employé pour l'isoler de l'acide chlorhydrique concentré, ont détruit la matière colorante qu'ils cherchaient à se procurer, et n'ont opéré que sur les produits de sa décomposition. Ils ont cru, en effet, que la chlorophylle était soluble dans cet acide, tandis qu'il n'en est rien, car elle est décomposée par les plus faibles quantités d'un acide minéral soluble quelconque, et par presque tous les acides organiques.

La chlorophylle subit en effet, sous l'influence des acides, deux réactions successives dont la première n'a été signalée par personne, tandis que la deuxième a été signalée et bien étudiée, il y a quelques années, par M. Fremy.

Voici en quoi consistent ces réactions :

Si l'on verse dans une dissolution alcoolique de chlorophylle quatre ou cinq gouttes d'acide chlorhydrique, on verra la liqueur se troubler sur-le-champ et perdre sa belle couleur verte. En la jetant sur un filtre, on constatera qu'elle tient en suspension une matière solide, peu abondante, qui la colore en brun, tandis que la liqueur filtrée est jaune.

Si, dans la liqueur filtrée, on verse une forte dose d'acide chlorhydrique, elle se colore en un vert foncé qui rappelle la couleur de la solution primitive.

Si, au lieu d'opérer, comme je viens de le dire, on verse tout d'un coup une forte dose d'acide dans une solution de chlorophylle, la première réaction passe inaperçue, car la liqueur reste verte.

Les acides organiques (acétique, tartrique, citrique, oxalique, etc.) opèrent très-bien la première réaction, mais ne produisent pas la deuxième; aussi leur emploi fournit-il un excellent moyen pour obtenir à l'état de pureté les produits résultant du premier dédoublement.

Si, après avoir dédoublé la chlorophylle au moyen d'un acide organique en substance brune et substance jaune, et avoir dépouillé chacune de ces deux substances de toute trace d'acide, on dissout l'une et l'autre dans de l'éther, on peut réunir ensuite les deux solutions et constater qu'elles ne produisent nullement la couleur verte de la solution primitive. La réaction des acides, si simple en apparence, constitue donc autre chose qu'un dédoublement en deux produits préexistants; elle forme de nouvelles substances qui, probablement, n'existaient pas dans la chlorophylle. On obtient dans les deux réactions successives que je viens de décrire quatre produits distincts :

1° Une substance brune, solide, insoluble dans l'alcool;

2° Une substance jaune soluble dans l'alcool;

3° Une substance bleue, provenant de l'action d'un excès d'acide chlorhydrique sur la matière isolée dans la première réaction;

4° Une substance jaune qu'on isole au moyen de l'éther du liquide vert produit par le mélange de la matière jaune avec un excès d'acide chlorhydrique.

La matière brune est solide, amorphe, d'une couleur presque

noire; elle est insoluble dans l'eau et dans l'alcool même bouillant. Elle est soluble dans l'éther. L'acide chlorhydrique concentré la colore en vert foncé tirant sur le bleu, mais ne la rend pas entièrement soluble. Chauffée avec une solution de potasse, elle ne s'y dissout presque pas, et si l'on fait évaporer à siccité le mélange, on le voit prendre vers la fin de l'opération une teinte d'un vert bleuâtre. Cette matière est très-riche en azote. Elle constitue la partie azotée de la chlorophylle.

La matière jaune qu'on obtient au moyen des acides organiques constitue une substance analogue à la xanthine des fleurs jaunes; elle se transforme, comme cette dernière, en une matière d'un beau bleu et en une substance jaune, sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré; elle se distingue pourtant de la xanthine des fleurs en ce qu'elle ne contient pas d'azote, tandis que la xanthine est azotée.

La xanthine des fleurs prend au contact de l'acide sulfurique concentré une teinte bleue comme le fait la matière jaune provenant de la chlorophylle. La matière jaune des fleurs qui prend une couleur rouge au contact de l'acide sulfurique concentré n'est pas la xanthine.

Cette analogie entre la xanthine et la chlorophylle a été signalée il y a longtemps, comme on peut en juger par le passage suivant que j'emprunte au *Traité de physiologie végétale* de Meyen : « Concentrite Schwefelsäure färbt das Blumengelb « dunkel indigblau, ganz ebenso wie wir es bei dem Chlophill « kennen gelernt haben. » Je ferai connaître incessamment la composition et les propriétés des matières que j'isole de la chlorophylle par les procédés que je viens de décrire.

En résumé, je crois avoir démontré le premier :

1° Que la chlorophylle ne peut pas être mise en contact avec des quantités même très-faibles d'un acide soluble un peu énergique sans se dédoubler en deux corps dont l'un est insoluble et se précipite, tandis que l'autre reste en dissolution : ce dernier se transforme, sous l'influence d'une forte dose d'acide chlorhydrique, en une substance bleue soluble dans l'alcool faible et insoluble dans l'éther, et une substance jaune que l'acide minéral ne paraît pas altérer (cette dernière réaction a été pour la première fois bien décrite par M. Fremy);

2° Que la matière solide qu'on isole par la filtration des solutions de chlorophylle après l'action des faibles quantités d'un acide minéral, ou après l'action des acides organiques, est une substance azotée;

3° Que la matière jaune qui reste en solution dans la liqueur séparée de la substance brune est analogue à la xanthine des fleurs, mais n'est pas identique avec elle.

Sur la fermentation de l'urine normale et sur les organismes divers qui sont capables de la provoquer.

Par M. A. BÉCHAMP.

M. Dumas (*Traité de chimie appliqué aux arts*, t. VI, p. 380, 1843) a appelé *fermentation ammoniacale* « la conversion de l'urée en carbonate d'ammoniaque, sous l'influence de l'eau, d'un ferment et d'une température favorable. »

On n'a, depuis, rien ajouté d'important au travail que M. Jacquemart avait exécuté (1833) dans le laboratoire de M. Dumas, en se dirigeant d'après les vues que l'illustre savant lui avait communiquées. Aussi n'est-ce pas de cela qu'il s'agit dans cette note, mais de quelques nouveaux faits concernant la fermentation de l'urine totale, et destinés à venir à l'appui de l'opinion que je défends, savoir : la non-spécificité de l'action des ferments organisés. J'espère pouvoir démontrer que plusieurs organismes élémentaires fort distincts sont capables de faire fermenter l'urine, c'est-à-dire d'y vivre, et que de même qu'il existe plusieurs ferments alcooliques, acétiques, butyriques, etc., de même aussi il y a plusieurs animaux différents qui sont producteurs d'urée.

Je ne rapporterai ici, pour le moment, que les expériences relatives à la fermentation spontanée de l'urine accomplie pendant les mois d'été (juillet, août) à Montpellier. Je note ce détail parce qu'il m'a paru que les productions organisées développées en hiver sont d'une nature différente de celles qui se développent en été.

Jusqu'ici l'on n'a eu égard qu'à la transformation de l'urée

dans l'urine qui fermente. En réalité, la fermentation spontanée de l'urine est bien plus complexe : il s'y produit, outre le carbonate d'ammoniaque, de l'alcool, de l'acide acétique et de l'acide benzoïque. Il y a sans doute encore d'autres produits : c'est ainsi que j'ai constamment remarqué que l'urine fermentée devenait bien plus foncée qu'elle ne l'était.

Pour démontrer la formation de ces divers produits, on sature l'urine fermentée et filtrée par l'acide sulfurique employé en léger excès. La liqueur acide est distillée presque jusqu'à siccité dans un bain de chlorure de calcium, pour éviter la surchauffe. On met à part le premier tiers, dans lequel on recherche l'alcool. Pour cela on le sature par le carbonate de soude et l'on distille de nouveau pour concentrer l'alcool le plus possible. 6 litres d'urine fournissent ainsi 1 gramme à 1^{er},5 d'alcool que l'on peut enflammer. Cet alcool, je l'ai transformé en acide acétique par l'acide chromique, et l'acide acétique obtenu en acétate de soude cristallisé.

Le résidu, séparé de l'alcool, est réuni aux deux autres tiers du produit acide de la distillation, saturés déjà par le carbonate de soude. Les liqueurs étant concentrées, sont décomposées par l'acide sulfurique étendu : on obtient ainsi, d'une part, l'acide benzoïque que l'on recueille sur un filtre, et une liqueur que l'on distille. Le nouveau produit distillé, étant saturé par le carbonate de soude, fournit par la concentration l'acétate cristallisé. Il n'y a pas une trace d'acide butyrique, du moins en opérant sur 3 à 5 litres d'urine.

Pour donner une idée de l'abondance de ces deux acides, je vais rapporter quatre dosages faits sur des urines fermentées de quatre personnes soumises exactement au même régime mixte, mais d'âge et de sexe divers. Les urines ont été recueillies en même temps, de telle sorte que toutes les autres conditions étaient identiques.

I. L'homme, 49 ans; 4200 centimètres cubes d'urine fermentée :

| | |
|---|------|
| | gr. |
| Acide benzoïque cristallisé sec. | 1,75 |
| Acide acétique supposé monohydraté. . . . | 6,47 |

II. Jeune homme, 18 ans; 2500 centimètres cubes d'urine

fermentée. Cette urine était restée acide et ne dégagait presque pas de gaz par l'addition de l'acide sulfurique.

| | |
|--------------------------|------|
| | gr. |
| Acide benzoïque. | 2,65 |
| Acide acétique. | 0,81 |

III. Jeune garçon, 13 ans; 3500 centimètres cubes d'urine fermentée :

| | |
|--------------------------|-----|
| | gr. |
| Acide benzoïque. | 4,2 |
| Acide acétique. | 5,9 |

IV. Femme, 48 ans; 2500 centimètres cubes d'urine fermentée :

| | |
|--------------------------|------|
| | gr. |
| Acide benzoïque. | 2,65 |
| Acide acétique. | 6,50 |

Les organismes qui détruisent l'urée sont donc aussi une cause de fermentation alcoolique, acétique et benzoïque. Il y aurait lieu de rechercher quelles substances engendrent l'alcool, l'acide acétique et l'acide benzoïque. L'alcool peut provenir de la très-petite quantité de sucre que l'on dit exister dans l'urine, quoique le réactif cupropotassique ne m'en ait indiqué aucune trace. Mais j'ai déjà montré que le sucre n'était pas nécessaire à la formation de l'alcool dans la fermentation alcoolique. Quant à l'acide acétique, tout ce qu'il est possible de dire, c'est qu'il provient peut-être des matières extractives ayant servi d'aliments aux ferments. Pour ce qui est de l'acide benzoïque, il peut avoir pour origine l'acide hippurique que M. Liebig a découvert dans toutes les urines humaines, en quantité presque égale à celle de l'acide urique. Seulement, si l'acide benzoïque avait cette origine, comme 1 gramme de cet acide représente 1^{re},47 d'acide hippurique, on voit que son abondance dans l'urine humaine serait bien plus grande qu'on ne le croit. Je pense plutôt qu'il existe encore dans quelque autre dérivé de l'acide benzoïque que les mêmes organismes déboulent en même temps.

La néfrozymase (1) disparaît en partie pendant la fermenta-

(1) Le mucus n'est pas nécessaire à la putréfaction de l'urine : les mêmes

tion; on n'en retrouve plus guère que le tiers ou le quart dans l'urine fermentée, et, chose digne de remarque, elle persiste à saccharifier la fécule et à ne pas saccharifier le sucre de canne. Le reste est employé à constituer l'organisme des ferments organisés, et l'on trouve que la somme du poids de ceux-ci et du reste de la néfrozymase représente, à peu de chose près, le poids de la néfrozymase préexistante. Ici, comme dans la fermentation vineuse et les autres fermentations du même genre, la matière albuminoïde devient insoluble, c'est-à-dire disparaît dans le nouvel organisme en s'y transformant.

Quant à ces organismes eux-mêmes, j'ai cru y distinguer au moins trois formes de vibrions ou de bactéries; dans une seule des fermentations que j'ai rapportées, la première, j'ai vu, même en petite quantité, une très-petite torulacée, visible seulement, de même que d'autres petits êtres se mouvant, avec le grossissement ocul. 7, obj. 1, de Nachet, il n'y en avait pas trace dans les trois autres. Je les décrirai dans mon mémoire.

Il résulte de ces observations que l'urine peut se putréfier par l'action de plusieurs productions organisées différentes: la torulacée signalée par M. Pasteur, la végétation filamenteuse observée par M. Schoenbein, et les trois ou quatre productions que j'ai indiquées.

En poursuivant la pensée que j'ai développée dans la note que j'ai eu l'honneur de lire à l'Académie le 4 avril 1864, je me suis demandé si ces organismes, en vivant dans l'eau sucrée, ne pourraient pas y former de l'alcool et de l'acide acétique. Or la chose est certaine: ces productions engendrent de l'acide carbonique, de l'alcool, de l'acide acétique et de l'acide butyrique avec le sucre de canne. Mais ceci méritera un examen plus approfondi; je veux seulement ici signaler ce nouveau fait de l'existence de plusieurs ferments alcooliques, et de la non-spécificité des ferments organisés. J'aurai l'honneur de communiquer prochainement à l'Académie de nouvelles preuves à l'appui de cette manière de voir que je ne cesse de développer.

productions organisées naissent dans l'urine filtrée, laquelle ne contient d'autre matière albuminoïde que la néfrozymase.

REVUE PHARMACEUTIQUE.

Sur l'extraction et la conservation des principes aromatiques des végétaux au moyen de la glycérine; par M. Ch. TICHEBORNE.

On sait que les tissus animaux se conservent très-bien dans la glycérine. M. Ticheborne ayant remarqué dans son jardin une production végétale curieuse, eut l'idée, pour la conserver, de la plonger dans de la glycérine. Cette substance répondit parfaitement à ce qu'il en attendait. Les parties délicates du tissu végétal furent conservées dans tout leur contour, et la glycérine empêcha même toute décomposition.

M. Ticheborne a ensuite appliqué ce procédé à la conservation des fleurs récentes de rose, de sureau, etc., et employé même la glycérine pour remplacer les huiles et les graisses dont on se sert dans le procédé dit d'*enfleurage*.

Les fleurs destinées à la préparation des eaux distillées ont été conservées longtemps par ce moyen. Voici comment il conseille d'opérer : Les fleurs cueillies lorsque la floraison n'est pas trop avancée, sont entassées dans des bouteilles à larges côtes ou dans des jarres, mais sans les écraser; puis on les couvre de glycérine et l'on bouche.

Il n'est pas nécessaire, pour cette opération, que la glycérine soit pure, il suffit qu'elle soit sans odeur et concentrée.

Quand on a besoin des fleurs pour la préparation des eaux, on met le tout dans un alambic, ou, ce qui est préférable, on exprime la glycérine qui s'est saturée d'essence; on ajoute de l'eau en quantité suffisante, et l'on distille.

M. Ticheborne a conservé, par ce moyen, des fleurs pendant deux années, et en les distillant après ce temps, il a obtenu une eau dont le parfum égalait celui de l'eau qui avait été préparée avec les fleurs de la saison.

Les huiles volatiles étant solubles en assez grande proportion dans la glycérine, celle-ci peut être chargée, après l'expression, d'une nouvelle quantité de ces principes.

Ce procédé de conservation des fleurs est bien préférable à l'ancien moyen qui consistait à les mettre entre des couches de sel; d'autant plus qu'il est à peu près impossible de distiller les fleurs ainsi conservées sans qu'une partie du sel soit enlevée mécaniquement.

En diluant avec de l'eau la glycérine exprimée et en la secouant avec du saindoux fondu, puis, après cela, en séparant le corps gras, on peut obtenir un onguent qui est chargé de l'arome des fleurs.

Lorsque la fleur renferme un arome tellement fugace qu'il peut être dissipé par la plus légère élévation de température, il faut, après l'avoir laissée tremper pendant un certain temps dans la glycérine, exprimer et traiter celle-ci par de nouvelles fleurs, et continuer ainsi jusqu'à ce que le liquide soit complètement saturé d'huile volatile.

Lorsque la glycérine est saturée des principes volatils des plantes aromatiques, et qu'après l'avoir étendue d'eau, on l'agite avec du chloroforme ou du sulfure de carbone, presque toute l'huile essentielle est entraînée, et la solution la laisse par l'évaporation.

M. Ticheborne a également employé avec succès la glycérine à la conservation des feuilles récentes. Avec l'aide de cette substance, il a pu obtenir les arômes de l'*heliotropium grandiflorum*, du *cheiranthus Cheiri* et d'autres végétaux.

Sur l'étamage des vases culinaires et sur la poterie d'étain;
par M. JEANNEL.

Le plomb est le poison métallique le plus insidieux. Introduit peu à peu dans l'organisme à très-petites doses sous une forme quelconque, il détermine à la longue des névroses, des chloroanémies, des paralysies extrêmement rebelles, qui constituent à elles seules ou qui peuvent compliquer les états morbides les plus variés. L'usage journalier d'aliments contenant des quantités minimales de plomb, des quantités trop faibles pour être perceptibles au moyen d'analyse ordinaire, est nécessairement très-fâcheux pour les sujets débilités, et l'on doit craindre que

les proportions de plomb auxquelles résisteraient des hommes vigoureux n'entravent le retour des forces chez les convalescents, et n'annulent les effets de la médication reconstituante si souvent indiquée dans les hôpitaux.

Il est vrai que diverses ordonnances du ministre de l'agriculture et du commerce, et notamment celle du 14 juillet 1859, prescrivent l'usage exclusif de l'étain fin pour toute espèce d'étamage; mais ces ordonnances ne sont pas exécutées, car on rencontre partout des étamages qui contiennent de 25 à 30 pour 100 de plomb. M. Jeannel en a même rencontré chez les étameurs ambulants qui renfermaient près de 80 pour 100 de ce métal.

Bien plus, les établissements publics eux-mêmes continuent à dédaigner les avertissements de la science. En même temps que le ministre de l'agriculture et du commerce prescrit l'étamage à l'étain fin, l'usage des poteries d'étain renfermant 15 pour 100 de plomb est maintenu dans tous les hôpitaux, et leur fabrication sur la plus large échelle ne reçoit aucune entrave.

M. Jeannel émet, avec juste raison, l'avis qu'il soit institué, dans les grands centres de population un inspecteur spécial qui serait chargé de visiter les ateliers et de prélever un échantillon de ce métal d'étamage lorsqu'il trouverait le travail en cours d'exécution. Il prélèverait également des échantillons du métal employé par les étameurs ambulants. L'analyse de ces échantillons motiverait des procès-verbaux lorsque le métal ne serait pas de l'étain pur, sans trace de plomb.

M. Jeannel conseille donc de proscrire l'usage des poteries d'étain dans les établissements publics jusqu'à ce que l'industrie ait trouvé un moyen de donner de la solidité à l'étain sans l'allier au plomb. D'ailleurs, dit-il, l'industrie céramique fournit aujourd'hui, à très bas prix, des vases solides et d'une innocuité parfaite, et la poterie d'étain pourrait être facilement remplacée par des verreries et des porcelaines.

Voici du reste le procédé très-simple qu'il donne pour analyser les étains du commerce et reconnaître s'ils renferment du plomb. Prenez : métal en rognures fines, 0^r,50; introduisez-le dans un tube à essai avec 4 à 5 grammes d'acide nitrique à 35° et 1 ou 2 grammes d'eau distillée; faites bouillir jusqu'à dispa-

rition complète des parcelles métalliques; évaporer les trois quarts du liquide; ajoutez 8 à 10 grammes d'eau distillée; agitez et filtrez. S'il y avait dans le métal seulement un cinq-millième de plomb, 4 gouttes du liquide filtré; versées sur un verre de montre, donnent un abondant précipité jaune par l'addition d'un très-petit fragment d'iodure de potassium cristallisé, ou par quelques gouttes d'une solution de chromate de potasse. Cet essai peut être exécuté en cinq ou six minutes. (*Journ., de méd. de Bordeaux.*)

Sur la production du verdet ou acétate de cuivre cristallisé;
par M. JONAS.

M. Jonas a remarqué que lorsqu'on prend une quantité quelconque de sulfate de cuivre, et qu'après l'avoir fait dissoudre dans l'ammoniaque liquide jusqu'à neutralisation complète et avoir ajouté un excès de vinaigre concentré, on fait bouillir le tout, on ne tarde pas à voir apparaître à la surface du liquide des cristaux fins d'acétate neutre de cuivre. La conversion du sulfate de cuivre en acétate est tellement rapide que la liqueur paraît en peu de temps composée de deux parties, dont celle supérieure est translucide, limpide et de couleur verdâtre, et dont l'inférieure est formée par de beaux cristaux d'acétate de cuivre.

On obtient de cette manière, avec 1,000 grammes de sulfate de cuivre, 750 grammes de verdet. Ces cristaux se distinguent de ceux que l'on trouve dans le commerce et qui sont préparés dans le midi de la France, par une couleur verte plus claire et une solution plus facile dans l'eau.

M. Jonas pense que dans cette circonstance il se forme d'abord un sulfate ammoniacocuprique qui est ensuite décomposé par l'acide acétique que l'on met en excès.

Sur l'emploi du pétrole à la vulcanisation du caoutchouc;
par M. HUMPHREY.

Ce nouveau procédé repose sur la propriété que possède le pétrole de dissoudre le chlorure de soufre comme le fait le

sulfure de carbone. Il est nécessaire pour cela que le pétrole soit bien déshydraté, car le chlorure du soufre est immédiatement décomposé par le contact de l'eau. Pour obtenir ce résultat, on verse le pétrole du commerce dans un vase pourvu d'un agitateur et l'on y ajoute 10 pour 100 d'acide sulfurique concentré. On soumet le mélange à une agitation prolongée et énergique, puis on laisse déposer l'acide; on décante alors le pétrole dans un récipient bien sec et l'on y ajoute 200 à 250 grammes de chaux caustique en poudre par hectolitre de pétrole, avec une petite quantité de peroxyde de manganèse. On distille, et l'on obtient de la sorte le dissolvant convenable pour la vulcanisation du caouthouc. Ce liquide, préparé en grand, doit être plus économique que le sulfure de carbone. Maintenant y a-t-il économie à employer l'huile de pétrole au lieu de sulfure de carbone, dont le prix est bien minime par suite de la fabrication considérable qu'on en fait dans certaines usines? Nous ne le croyons pas, mais nous pensons cependant qu'au point de vue de la santé des ouvriers et de la facilité du travail, il y a un grand avantage dans le nouveau procédé qu'on propose. (*Journal de chimie médicale.*)

Sur la préparation des allumettes chimiques sans phosphore.

Par MM. HJERPE et H. POLTZER.

Voici, d'après M. Hjerpe, la composition de la pâte de ses allumettes :

| | | |
|--------------------------------|--------|------------|
| Chlorate de potasse. | de 4 à | 6 parties. |
| Bichromate de potasse. | 2 | — |
| Oxyde de fer. | 2 | — |
| Colle forte. | 8 | — |

On peut remplacer l'oxyde de fer par l'oxyde de plomb ou de manganèse. Ces allumettes ne s'enflamment que sur un frottoir spécial, enduit de la pâte suivante :

| | |
|---|-------------|
| Sulfure d'antimoine. | 20 parties. |
| Bichromate de potasse. | de 2 à 4 — |
| Oxyde de fer, de plomb ou de manganèse. | de 4 à 8 — |
| Poudre de verre. | 2 — |
| Colle forte ou gomme. | de 2 à 3 — |

Le docteur H. Poltzer indique cette autre composition : On prend une dissolution de sulfate de cuivre, dont on fait deux parts égales, puis l'on sursature l'une de ces parts avec de l'ammoniaque et l'autre avec de l'hydrosulfite de soude. On opère ensuite le mélange et on remue vivement ; il se dépose alors une poudre de couleur violette qui, suivant l'auteur, est un composé d'acide hyposulfureux avec des oxydes de cuivre, de soude et d'ammoniaque. L'addition de chlorate de potasse à cette poudre produit un mélange qui détone sous le choc du marteau et qui, frotté dans un mortier, s'enflamme et brûle comme la poudre à canon, en laissant un résidu noir.

Telle est la composition que M. Poltzer propose pour les allumettes. Sa poudre n'est pas soluble dans l'eau et son mélange avec le chlorate de potasse n'attire pas l'humidité. Ce mélange peut être même fait avec du chlorate humide et de la gomme liquide, puis être séché en toute sécurité jusqu'à 50° centigrades et même au-dessus. Il prend feu lorsqu'on le frotte sur une surface rugueuse, et développe assez de chaleur pour enflammer le soufre dont le bout des allumettes est enduit.

La seule difficulté que l'auteur signale dans sa préparation, c'est de lui donner une cohésion suffisante. Ainsi, en l'appliquant sur le bois, il a remarqué qu'elle ne résistait que difficilement au frottement, qui la faisait s'écailler et tomber en morceaux. Il ne doute pas cependant qu'un fabricant expérimenté ne trouve facilement un remède à ce défaut.

Les proportions que l'auteur a essayées sont de 1 partie de la poudre et de 2 parties de chlorate de potasse qu'il a mélangées dans un tamis, et dont il a fait une pâte au moyen d'une addition de gomme liquide dans laquelle il a introduit une petite quantité de poudre de verre. Pour le reste, il a opéré comme on le fait pour toutes les allumettes. (*Chimical News.*)

Sur une nouvelle manière de découvrir un mélange de coton dans des tissus de lin blancs ; par M. BÖTTGER.

On a déjà proposé un grand nombre de méthodes pour découvrir le coton qui peut se trouver dans un tissu de lin ; mais, en général, elles ne conduisent pas rapidement à des résultats

assez nets et bien satisfaisants. Les procédés connus jusqu'à présent sont presque tous trop compliqués et exigent une certaine habileté de la part de l'opérateur.

M. Boettger propose une méthode nouvelle et rapide, qui permet d'essayer un tissu en quelques minutes et sans qu'il puisse rester le moindre doute sur l'exactitude du résultat.

On coupe une bandelette de la toile à essayer, longue de 8 à 10 centimètres et large de 4 centimètres environ; on en effile les bords sur la largeur de 8 à 10 millimètres, et on la plonge à moitié dans une dissolution alcoolique de rouge d'aniline. (Cette dissolution contient 8 grammes de fuschine cristallisée pour 60 grammes d'alcool.) Après quelques instants, le tissu est retiré du bain et lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage ne soit plus colorée. On le place enfin, pendant qu'il est encore humide, dans une petite capsule contenant de l'ammoniaque, dans laquelle on le laisse pendant une à trois minutes au plus. On voit immédiatement les fils suspects se décolorer, et au bout de peu de temps tous les filaments de coton, si petits qu'ils soient, apparaissent parfaitement blancs, tandis que les fils de lin conservent une belle couleur rose.

Si l'on veut conserver un fil ainsi traité et présentant ce contraste de couleur, on fera bien de ne pas le laisser sécher : il faut, après un lavage superficiel à l'eau froide, le tenir plongé dans une dissolution très-étendue de soude (15 grammes de soude pour un demi-litre d'eau à peu près).

Un savonnage préalable n'influe pas sur la netteté des résultats obtenus par ce procédé. (*Bull. de la Société chimique.*)

Sur la conservation de la glace en petite quantité;
par le D^r SCHWAZ.

On sait la difficulté qu'on éprouve à conserver la glace lorsqu'on n'en possède qu'une petite quantité. M. le D^r Schwaz conseille alors de mettre la glace dans un pot, de couvrir celui-ci avec une assiette, de placer le vase sur un lit de plume, un oreiller, et de l'entourer d'un autre oreiller ou coussin en plume. Les plumes sont très-mauvais conducteurs du calorique; elles concentrent la chaleur du corps humain et

le réchauffent par conséquent. Or, par la même raison, elles retiennent la chaleur amenée de l'extérieur et empêchent ainsi la fusion de la glace. Il ne se fondra que de très-petites quantités de glace lorsqu'on enfermera ainsi dans la plume le pot qui contiendra celle à conserver. Par une température de printemps, pour l'usage d'un malade, l'auteur a pu conserver pendant huit jours une quantité de 3 kilogrammes de glace qui, en d'autres conditions, se serait fondue du jour au lendemain. (*Mon. scient.*)

Formule d'un vin ferrugineux; par MM. DRAPER et WHITLA.

Parmi tous les sels de fer qu'ils ont essayés pour obtenir un vin ferrugineux de bonne conservation, MM. Draper et Whitla donnent la préférence au citrate de fer ammoniacal, qui fournit un vin d'une transparence parfaite. Lorsque le vin ferrugineux est exposé à la lumière, il ne se forme qu'un très-faible précipité, et seulement après une insolation prolongée, tandis que celui qu'on prépare avec le tartrate de fer donne lieu presque immédiatement à un dépôt très-sensible.

Voici la formule proposée par MM. Draper et Whitla :

| | |
|---|-------|
| | gr. |
| Citrate de fer ammoniacal. | 10,5 |
| Citrate d'ammoniaque cristallisé. . . . | 3,0 |
| Vin d'Espagne. | 500,0 |

Ainsi préparé, ce vin est très-limpide et n'a aucun goût désagréable. (*Pharm. journ.*).

Pommade contre l'alopecie; par M. le D^r HARDY.

| | |
|------------------------------|----|
| Moelle de bœuf. | 60 |
| Huile de ricin. | 30 |
| Acide gallique. | 3 |
| Telnture de romarin. | 8 |
| M. S. A. | |

Opiat de soufre contre les accidents saturnins ;
par M. le D^r GUIBOUT.

Fleur de soufre lavée. 16 gr.
Miel de Narbonne. Q. S.

Cette dose doit être prise dans la journée par cuillerée à café. Au bout de quelques jours de l'usage de ce traitement, les coliques disparaissent. L'efficacité de ce médicament s'explique par la double propriété que possède le soufre d'agir comme purgatif et comme neutralisant direct du plomb.

Ce moyen a été employé par M. le D^r Guibout, dans son service de l'hôpital Saint-Louis, pour deux malades atteints de coliques de plomb. Après avoir vainement employé chez eux le traitement de la Charité et la limonade sulfurique, il eut recours à l'opiat dont nous venons de donner la formule, et la guérison eut lieu au bout de très-peu de jours. (*Bull. thér.*)

Peinture pour la destruction des insectes.

Alcool à 80° C. 8
Camphre. 1
Poivre d'Espagne ou coloquinte broyée. . 1

On laisse en contact pendant dix jours ; au bout de ce temps, on passe avec expression et l'on filtre.

Cet alcoolé est employé avec succès en Russie pour la conservation des pelleteries. Pour s'en servir, on arrose uniformément la fourrure et les vêtements que l'on veut conserver, et on les roule ensuite fortement dans un linge épais.

Sur la pommade à l'iodure de potassium ; par M. Mohr.

Toutes les formules proposées jusqu'à présent laissent se produire une coloration en brun après un certain temps. M. Mohr, pour la prévenir, conseille d'ajouter de l'hyposulfite de soude, 30 centigrammes sur 3 grammes d'iodure de potassium et 30 grammes d'axonge. Cette addition ne modifie en rien les propriétés de la pommade, qui alors conserve sa couleur blanche.

Eau pour teindre en noir les cheveux; par M. VASSE.

| | |
|---------------------------------------|---------|
| Azotate d'argent cristallisé. | 5 gram. |
| Eau distillée de roses. | 125 — |
| Ammoniaque liquide. | Q. S. |

On fait dissoudre l'azotate d'argent dans l'eau de roses, puis on verse peu à peu de l'ammoniaque. Lorsque le précipité qui s'était formé d'abord s'est redissous, on cesse d'en ajouter. Il suffit de passer sur les cheveux ou la barbe une petite brosse imbibée de ce liquide pour qu'ils prennent une teinte brune qui se fonce suivant la quantité de liqueur employée.

Encre pour écrire en relief sur le zinc; par M. BOETTGER.

| | |
|------------------------------|----|
| Chlorure de platine. | 1 |
| Gomme arabique. | 1 |
| Eau distillée. | 10 |

Des caractères tracés sur du zinc avec cette dissolution noircissent immédiatement. Les parties noires sont alors inattaquables par les acides étendus, et en traitant donc la surface de la plaque avec de l'acide nitrique très-étendu, les caractères restent et sont relevés en bosse.

A l'aide de ce procédé, on obtient facilement des caractères lisibles à des distances assez grandes. On peut très-bien s'en servir pour les étiquettes des plantes des jardins botaniques, des caves, etc.; car les caractères obtenus résistent aux influences météorologiques, ce qui n'a pas lieu pour les caractères tracés avec une dissolution de vert de gris ou de sulfate de cuivre.

T. G.

Sur l'action comparée de l'eau distillée aérée et de l'eau de source ou de rivière sur le plomb, le cuivre, le zinc, etc.;

Par M. LANGLOIS.

M. Langlois a étudié avec soin l'action comparée de l'eau distillée aérée et de l'eau de source ou de rivière sur le plomb, le zinc, le fer, et le cuivre. Voici les résultats de ses expériences.

Plomb. — On sait depuis longtemps que le plomb laminé, bien décapé, s'oxyde facilement lorsqu'il est entièrement plongé dans de l'eau distillée exposée au contact de l'air atmosphérique; sa surface se recouvre bientôt d'une poudre blanche cristalline, non adhérente, formée uniquement d'hydrocarbonate d'oxyde de plomb, dont la composition, d'après de Bonsdorff, doit être représentée par la formule $\text{PbO}, \text{CO}^2 + \text{PbO}, \text{HO}$. Nous nous sommes assuré nous-même, par une nouvelle analyse, que telle était bien sa composition. Si l'on remplace l'eau distillée par de l'eau de rivière, le plomb n'est plus sensiblement attaqué; il se ternit cependant et finit par perdre complètement au bout d'un temps plus ou moins long, son brillant métallique. On attribue, dans ce cas, la préservation presque entière du plomb aux sels contenus dans l'eau ordinaire, et, parmi ces sels préservateurs, on semble accorder le principal rôle au sulfate de chaux, sans toutefois avoir essayé d'en donner l'explication. Nous avons reproduit les divers phénomènes que le plomb manifeste au contact de plusieurs espèces d'eaux; nous rapporterons ici nos propres expériences, et nous les ferons suivre de quelques remarques qui pourront contribuer à jeter un certain jour sur une réaction assez intéressante au double point de vue de l'hygiène et de la chimie.

Dans de grands vases de verre à large ouverture, contenant de l'eau distillée ou de l'eau de la Seine, de l'Oise, de l'Ourcq et d'autres encore, nous introduisions des lames de plomb, que nous maintenions au milieu du liquide à l'aide d'une petite ficelle fixée à une baguette de verre reposant sur les bords supérieurs de ces mêmes vases non bouchés, afin que l'eau fût toujours en présence de l'air atmosphérique, sans lequel les phénomènes dont nous voulons donner l'explication n'auraient pu se produire. Après vingt-quatre heures de contact avec l'eau distillée aérée, la lame de plomb avait donné naissance à de nombreuses petites paillettes blanches, qui flottaient d'abord au sein du liquide, puis se réunissaient au fond du vase dans lequel l'expérience avait lieu. La surface du métal restant toujours brillante, la réaction se continue indéfiniment. Sous l'influence de l'acide carbonique que contient toujours l'air dissous dans l'eau, le plomb s'oxyde, puis l'oxyde s'hydrate et s'unit instantanément.

nément à ce même acide carbonique, pour former du carbonate basique dont nous avons déjà indiqué la composition. Rien n'existe dans l'eau distillée qui puisse contrarier l'action chimique de l'acide carbonique pour le plomb, tandis qu'il n'en est pas de même dans les eaux de rivière, où se trouvent des sels dont quelques uns partagent avec ce métal les affinités du gaz carbonique, et peuvent même se les approprier complètement. En effet, nous avons vu les lames de plomb plongées dans l'eau ordinaire se ternir légèrement, et se recouvrir d'une mince couche adhérente de sous-oxyde plombique, dont la présence suffit pour garantir le métal d'une nouvelle oxydation. Le phénomène chimique s'arrête, par conséquent, au bout de peu de temps dans les eaux de source ou de rivière, ce qui n'arrive pas dans l'eau distillée, où la surface du plomb reste toujours brillante et ne peut se soustraire à l'action permanente de l'oxygène et de l'acide carbonique. Nous avons pensé qu'il y avait une certaine utilité à rechercher quels pouvaient être, de tous les sels contenus dans l'eau de source, ceux qui préserveraient le mieux le plomb de l'oxydation. Nous avons d'abord étudié l'action du sulfate de chaux, sel auquel on a attribué la propriété préservatrice la plus puissante. Nous en avons fait dissoudre 0^{sr},30 dans chaque litre d'eau distillée, et dans la dissolution nous avons mis des lames de plomb qui y sont restées pendant huit à dix jours : elles se sont altérées comme dans l'eau distillée, mais leur altération s'est produite plus lentement ; leur surface s'est recouverte d'hydrocarbonate de plomb. Les phénomènes se sont montrés de la même manière en substituant, dans cette expérience, le chlorure de calcium au sulfate de chaux. En observant avec attention ces phénomènes, nous étions portés à croire qu'ils ne se passeraient peut-être pas ainsi en employant de l'eau distillée dans laquelle on aurait fait dissoudre, à l'aide d'un courant d'acide carbonique, une petite quantité de carbonate de chaux. Chaque litre d'eau pure contenait de 0^{sr},25 à 0^{sr},30 de carbonate calcaire. Du plomb en lame est resté plus d'un mois dans ce liquide sans éprouver une bien sensible altération, si ce n'est qu'il s'est terni un peu à la surface, comme cela s'observe avec de l'eau ordinaire. Cette expérience a été reproduite plusieurs fois, et elle a toujours fourni les mêmes résultats. On peut

donc admettre que le carbonate de chaux satisfait, par sa présence, les affinités chimiques de l'acide carbonique, et empêche qu'elles ne se portent sur le plomb. On comprend qu'il en soit ainsi avec le carbonate de chaux, qui a besoin, pour rester en dissolution dans l'eau, de toute l'énergie chimique de l'acide carbonique. Le carbonate de soude, dont nous avons aussi étudié les propriétés, ne se comporte pas comme le carbonate de chaux; il se dissout facilement dans l'eau sans l'intervention nécessaire de l'acide carbonique et laisse, par conséquent, à cet acide la faculté d'exercer la majeure partie de son action sur les corps avec lesquels il peut avoir une tendance à se combiner. Aussi le plomb s'altère-t-il manifestement dans de l'eau distillée qui renferme, par litre, 0^r,5 de carbonate de soude. C'est donc au carbonate de chaux contenu dans les eaux de source et de rivière qu'il faut attribuer la propriété, presque absolue, de préserver le plomb d'une oxydation profonde, lorsqu'il se trouve en contact avec ces mêmes eaux. Les autres sels calcaires peuvent bien aussi contrarier sensiblement l'action chimique de l'acide carbonique, mais avec bien moins d'énergie que le carbonate de chaux, dont une faible quantité dans l'eau suffit pour que celle-ci reste inactive en présence du plomb. Ces faits se sont montrés avec une si grande netteté, qu'ils ne semblent pas devoir être l'objet d'un doute. La non-adhérence à la surface du métal de l'hydrocarbonate de plomb est certainement une des causes qui favorisent puissamment les effets de l'acide carbonique dont l'action, dans cette expérience, se continue sans aucune interruption.

Un chimiste éminent, M. Schœbein, s'est aussi occupé de ce sujet, mais une autre pensée que la nôtre le guidait dans cette étude. Il n'a nullement cherché à interpréter la différence que présente le phénomène, selon qu'il se produit dans de l'eau de source ou dans de l'eau distillée. Il a seulement observé que des rognures de plomb, introduites dans un flacon contenant de l'eau chargée d'oxygène ou d'air atmosphérique, se recouvraient par l'agitation, d'une poussière blanche qu'il a considérée, dans les deux cas, comme formée d'hydrate d'oxyde de plomb. Pour en expliquer la formation rapide, il admet que l'oxygène dissous dans l'eau se polarise en oxygène négatif ou ozone s'u /

nissant au métal et en oxygène positif ou *antozone* se combinant à une partie de l'eau pour former de l'eau oxygénée dont l'existence se constate au moyen de divers réactifs, mais notamment par la dissolution iodurée d'amidon, qui acquiert promptement une teinte bleue, si surtout on y ajoute quelques gouttes d'une liqueur renfermant un peu de sulfate de protoxyde de fer. Nos expériences n'ont pas eu lieu dans les mêmes conditions que celles de M. Schœnbein, et c'est peut-être pourquoi nous n'avons jamais pu constater la production de l'eau oxygénée, quoique nous ayons essayé le liquide à divers moments de l'opération. D'ailleurs on sait, comme l'a fait remarquer ce savant chimiste, que l'eau oxygénée, après sa formation, ne tarde pas à se décomposer pour concourir elle-même à l'oxydation du métal, sous l'influence duquel elle a pris naissance. Quant à ce qui a trait à nos propres expériences, nous n'avons nullement besoin, pour nous rendre compte de leurs résultats, de recourir à la polarisation de l'oxygène ; les affinités chimiques ordinaires suffisent pour donner une appréciation exacte des faits produits.

Contrairement à l'opinion généralement admise, nous pouvons affirmer que l'eau dans laquelle le plomb s'est oxydé ou carbonaté ne contient pas la plus petite trace de ce métal en dissolution. Elle noircit par un courant de gaz hydrogène sulfuré lorsqu'elle n'a pas été filtrée convenablement, mais elle reste tout à fait incolore sous l'action de ce même courant quand on a eu la précaution de la faire passer à travers un filtre formé avec deux feuilles de papier. Jamais, dans ce dernier cas, nous n'avons vu se produire de sulfure de plomb. L'hydrocarbonate de plomb est tellement divisé, qu'il traverse facilement, si l'on n'y prend garde, les pores assez larges de certains papiers à filtrer. C'est ainsi, sans doute, que l'erreur aura été commise et reproduite ensuite par les auteurs qui ont rapporté le fait sans avoir eu l'occasion d'en vérifier l'exactitude.

Les cas d'intoxication déterminés par l'usage de l'eau pure et aérée, ayant parcouru des tuyaux de plomb, sont donc dus exclusivement au composé de plomb que l'eau tient en suspension. On comprend alors facilement comment les filtres en charbon animal, placés à bord de bâtiments de l'État, d'après le conseil de M. Lefèvre, ancien directeur du service de santé

de la marine, peuvent servir utilement à débarrasser l'eau distillée, dont les marins, dans quelques circonstances, font un fréquent emploi, des traces de plomb qu'elle emprunte parfois au vase distillatoire lui-même ou aux conduits qu'elle parcourt pour se rendre dans les caisses où elle doit être conservée. L'efficacité des filtres au charbon animal est d'autant plus certaine, dans ce cas, que le plomb se trouve dans l'eau dans un grand état de division et non dissous, quoique, sous ce dernier état, le charbon animal puisse encore l'enlever complètement à l'eau, suivant les expériences de M. Vincent, pharmacien en chef de la marine. Il n'en est pas moins vrai que son action doit être beaucoup plus lente et aussi beaucoup plus difficile que sur le composé de plomb flottant seulement dans l'eau. Aujourd'hui, dans la marine de l'État, on supprime, avec grande raison, les conduits de plomb; on les remplace par des conduits en bois ou en fer étamé.

Par leur contact avec le plomb, l'eau distillée aérée et l'eau de pluie concourent, comme nous l'avons déjà dit, à la formation de l'hydrocarbonate d'oxydation plombique que le métal ne retient pas; il flotte au sein du liquide et lui communique des propriétés toxiques. En présence de l'eau de source ou de rivière, les choses ne se passent plus ainsi: le plomb s'oxyde lentement, se recouvre d'une légère couche noire de sous-oxyde fortement fixée au métal; cette adhérence de l'oxyde l'empêche de se mêler à l'eau, à moins que le phénomène ne se modifie par l'intervention de quelques causes spéciales qui ne se sont d'ailleurs jamais produites sous nos yeux. On explique donc par là comment les conduites de plomb peuvent altérer promptement l'eau pure aérée et rester sans action sur l'eau ordinaire.

Zinc. — On connaît aussi depuis longtemps l'action corrosive de l'eau distillée aérée sur le zinc; on avait moins bien étudié les changements que ce métal éprouve au contact des eaux de source ou de rivière. Cette étude a été dernièrement l'objet d'expériences entreprises par M. Roux, pharmacien en chef de la marine, à l'occasion de l'emploi de caisses de tôle galvanisée pour la conservation de l'eau à bord des navires de l'État. Au moment où cet habile chimiste de l'École de santé de Rochefort publiait dans le *Journal de pharmacie*, numéro de février 1865,

le résultat de ses expériences, nous étions nous-même occupé de rechercher quelle pouvait être la cause qui rendait inactives sur le zinc certaines eaux dans lesquelles ce métal se trouvait plongé. C'est donc au point de vue théorique que nous avons d'abord envisagé la question, sauf ensuite à tirer des faits observés des applications à l'hygiène et à l'industrie. Nous avons vu, comme pour le plomb, que des lames de zinc suspendues au milieu de l'eau pure, exposées à l'air, se transformaient rapidement en hydrocarbonate d'oxyde de zinc. Placées dans de l'eau de rivière, de Seine par exemple, les mêmes lames se recouvrent d'une mince couche d'oxyde, très-adhérente, préservant le reste du métal d'une nouvelle oxydation. L'eau distillée dans laquelle nous avons fait dissoudre, à l'aide d'un courant de gaz acide carbonique, 0",2 de carbonate de chaux, s'est comportée, à l'égard du zinc, comme l'eau de la Seine. L'altération en est très-limitée, ce qui tient bien certainement à la chaux qui fixe l'acide carbonique et l'empêche, ainsi que nous l'avons déjà dit au sujet du plomb, de se porter sur le métal.

Par conséquent les eaux des sources calcaires, carbonatées, peuvent rester en présence du zinc sans lui faire subir une altération sensible. Elles le garantissent contre l'action réunie des gaz oxygène et acide carbonique qu'elles tiennent en dissolution ce que ne peut faire l'eau pure, qui ne contrarie en rien l'activité chimique du dernier de ces gaz. Si certaines eaux de rivières ou de puits attaquent facilement le zinc, comme M. Roux l'a remarqué, cela dépend de la nature des sels que ces eaux renferment, et notamment des chlorures dont l'influence s'exerce directement sur le métal, sans l'intervention de l'acide carbonique.

Les eaux distillées ou de pluie, dans lesquelles se produit en abondance de l'hydrocarbonate de zinc, ne contiennent pas de ce sel en dissolution, si la filtration de ces eaux a été faite en tenant compte des précautions que nous avons indiquées. Après avoir été bien filtrées, elles ne précipitent, ni par le carbonate de soude ni par l'hydrosulfate d'ammoniaque. Chargées ainsi d'un sel de zinc tenu en suspension, elles agissent sur l'économie avec presque autant d'énergie que si le sel y était dissous.

Fer. — Ce métal ne se conserve pas mieux dans l'eau de ri-

vière ou de source que dans l'eau distillée qui a reçu le contact de l'air atmosphérique. Il se forme à la surface, dans les deux circonstances, un hydrate d'oxyde de fer, d'abord gris verdâtre, puis bleu noirâtre et enfin jaune. Cet hydrate n'adhère nullement au métal, ce qui permet au phénomène d'oxydation de se produire sans discontinuation, aussi bien dans une eau où l'acide carbonique garde sa liberté d'action que dans celle où elle est contrariée par une affinité quelconque.

Cuivre. — Toutes les espèces d'eau dont nous avons étudié l'influence sur le plomb, le zinc et le fer sont restées sans action sur le cuivre, pourvu toutefois que ce métal y fût entièrement plongé. Dans aucun cas il ne s'est altéré, sa surface a toujours conservé son aspect brillant. Il en a été de même du cuivre jaune ou laiton. L'inertie du cuivre dans de pareilles conditions, déjà remarquée par M. Schenbein, n'est pas facile à expliquer. (*Rec. de mém. de méd., chir. et pharm. milit.*)

T. G.

Sur le magnésium;

Par M. E. FRANKLAND.

Le magnésium n'a été découvert que vers le commencement de ce siècle, en 1807 et 1808, par Davy, en décomposant par la pile les terres alcalines, mais il n'en obtint que de petites quantités, à l'état d'amalgame. Vingt ans plus tard, en 1828, M. le professeur Bussy isola le magnésium et en fit réellement la découverte en décomposant le chlorure de magnésium anhydre par le potassium. On extrait actuellement le magnésium en faisant réagir le sodium sur le chlorure de magnésium, mais on obtient difficilement ce dernier sel dans un état de pureté appropriée à une réduction facile. MM. Deville et Caron l'obtiennent pur en formant d'abord un chlorure double de magnésium et d'ammonium, qu'ils calcinent ensuite jusqu'à fusion de la masse dans le creuset.

On se sert du chlorure d'ammonium pour empêcher la décomposition par l'eau du chlorure de magnésium, qui aurait lieu en évaporant à sec une dissolution de magnésie dans l'acide

chlorhydrique. En chauffant le chlorure double, le chlorure d'ammonium se volatilise au-dessous du rouge; on prolonge l'opération pour faire disparaître les dernières traces de ce sel, dont la présence influerait d'une manière fâcheuse sur les propriétés du magnésium. M. Sonstadt a récemment vaincu la difficulté en remplaçant le chlorure d'ammonium par le sel marin ordinaire. Il recommande d'évaporer à sec dans un vase d'argent le mélange des deux chlorures exempts de sulfates; puis on porte la matière tout à fait sèche dans un creuset de platine légèrement couvert, et l'on chauffe au rouge vif. Lorsque la masse est en fusion tranquille, l'opération est terminée; on coule alors la masse liquide dans un récipient en fer, bien décapé et bien sec.

La substance ainsi obtenue est de bonnes conditions pour être soumise à la réduction. On l'introduit avec le cinquième de son poids de sodium dans un creuset en fer hermétiquement fermé, et l'on chauffe jusqu'au rouge. On retire alors le creuset du feu, et on le laisse couvert jusqu'à refroidissement complet. On retire alors la matière contenue et on la lave avec de l'eau froide jusqu'à ce que les sels qui englobent le magnésium soient dissous; puis on place la masse sur une plaque poreuse, et on dessèche à une température qui ne doit pas dépasser 100° C. Le magnésium ainsi obtenu doit être purifié par la fusion avec du chlorure de magnésium parfaitement pur, soit par distillation dans une atmosphère d'hydrogène.

Il est bien évident qu'actuellement la métallurgie du magnésium comporte des opérations compliquées et même difficiles; mais il est presumable que de nouvelles recherches amèneront la découverte d'un procédé simple et facile, basé sans doute sur la volatilité du magnésium, et qui fournirait ce métal à l'état de pureté par une seule chauffe, comme cela est pratiqué pour l'extraction du zinc. En effet, les caractères chimiques des deux métaux présentent de grandes analogies, et la métallurgie du zinc servira certainement de guide dans tous les essais faits pour simplifier celle du magnésium.

Le magnésium est un métal brillant presque aussi blanc que l'argent, un peu cassant à la température ordinaire, mais malléable à une température un peu inférieure au rouge. Sa densité

est de 1,74; ainsi, à volume égal, il est un peu plus léger que l'ivoire. Il entre en fusion au rouge; il se volatilise à peu près à la même température que le zinc; il conserve son brillant dans un air complètement sec, mais il le perd immédiatement lorsqu'il est placé dans une atmosphère humide; il se recouvre alors d'une couche de magnésie. Sa propriété la plus importante est la facilité avec laquelle il s'enflamme; les phénomènes de sa combustion offrent le plus grand intérêt au point de vue des applications.

Le magnésium, à l'état de fil plat, s'enflamme à l'air lorsqu'il est chauffé au rouge, et produit, en brûlant, une lumière d'un blanc un peu bleuâtre dont l'éclat est éblouissant. La lumière d'une bougie ou d'une lampe à alcool suffit pour enflammer un fil de magnésium, mais la combustion peut être interrompue, lorsque le fil arrive à sa fin, jusqu'à ce que celui qui le remplace ait pris feu. On obvie à cet inconvénient en tenant le fil continuellement en contact avec la flamme d'une petite lampe à l'esprit, qui rallume le magnésium aussitôt qu'il s'éteint.

Le fil brûle mieux lorsqu'il est incliné sous un angle d'environ 45°.

Les conditions d'une combustion continue du fil ont été assurées au moyen d'une lampe et d'un mécanisme spécial qui pousse d'une manière continue le fil de magnésium dans la flamme d'une lampe à alcool.

La lampe mentionnée par M. Frankland est disposée pour brûler trois fils simultanément. Mais il est clair qu'on peut augmenter ou diminuer, à volonté le nombre des porte-fils et, par suite, celui des fils eux-mêmes. Pour que la lampe fonctionne seule il suffit de remplacer la manivelle de l'appareil par un mouvement d'horlogerie qui fait avancer progressivement le fil dans la flamme. Un plateau inférieur à la lampe sert à recevoir les résidus de la combustion du magnésium. La lampe est placée au foyer d'un réflecteur métallique concave.

Tels sont les moyens employés, jusqu'à ce jour, pour tirer parti de ce métal précieux, comme source de lumière.

La lumière du magnésium peut être employée pour la photographie et pour l'éclairage. Elle est indispensable aux photo-

graphes lorsqu'il s'agit de reproduire des meubles, des tableaux, etc., qui ne peuvent être transportés dans un endroit éclairé, ou d'obtenir le portrait d'un malade qui ne peut pas être déplacé, ou la reproduction fidèle des intérieurs de mines, de grottes, etc.

Il suffit, d'après M. Brotters, de brûler 1^m,25 de fil de magnésium pour obtenir un négatif parfait; ce n'est pas là le temps d'exposition que l'on considère, c'est la quantité de lumière produite dans un temps donné, ou pour mieux dire, c'est le poids du magnésium.

M. Grant vient de comparer entre elles la lumière du magnésium et celle de la lampe oxyhydrogène. La première, comparée photométriquement et photographiquement à la seconde, s'est montrée de beaucoup supérieure.

La lumière du magnésium est donc la plus intense et la plus active qui soit encore connue. En conséquence elle remplit toutes les conditions d'un bon éclairage. Les objections les plus sérieuses qu'on puisse faire à l'emploi du magnésium pour l'éclairage usuel sont la grande intensité de sa lumière et son prix. MM. Bunsen et Roscoe, qui ont déterminé l'intensité de cette lumière, ont trouvé qu'un fil de magnésium ayant à peine 0^m,2 de diamètre, émettait une lumière égale à celle de 74 bougies stéariques pesant 453 grammes. Cette lumière exige la combustion complète par minute d'un fil de magnésium de 0^m,914 de longueur, de sorte que dans dix heures la consommation s'élèverait à 548^m,6 de fil, ou en poids de 77^g,7. Or 74 bougies qui brûleraient pendant le même temps consommeraient 9 kil. de matière combustible.

Le prix actuel du magnésium est de 26 fr. 45 cent. pour 31 grammes, en fixant le prix des bougies à 1 fr. 25 cent. les 453 grammes et celui du gaz à 5 fr. 20 cent. les 28^m,3, on obtient les résultats suivants :

| | | |
|---------------------------|--------------------|--------------|
| Magnésium. | 62 gram. | 65 fr. 00 c. |
| Bougie stéarique. | 9 ^g ,07 | 25 00 |
| Gaz. | 11 ^m ,8 | 2 15 |

Cette comparaison du prix de revient des lumières est nécessairement au désavantage du magnésium fabriqué par les nouveaux procédés chimiques, mais l'expérience de plus d'un demi-

siècle a donné aux deux autres sources d'éclairage (gaz, bougies) un degré de perfection qui ne permettra pas de longtemps de pouvoir en abaisser le prix, tandis qu'on peut raisonnablement espérer une grande réduction du prix de revient du magnésium. (*Bull. de la Soc. chim.*)

T. G.

Décret sur la réorganisation du corps de santé de la marine.

TITRE I^{er}. — Composition du corps de santé de la marine.

Art. 1^{er}. Le cadre du personnel du corps de santé de la marine est fixé comme suit :

1 inspecteur général.

Service médical.

3 directeurs du service de santé; 1 inspecteur adjoint; 10 médecins en chef; 12 médecins professeurs : 6 de 1^{re} classe, 6 de 2^e classe; 32 médecins principaux, 16 de 1^{re} classe, 16 de 2^e classe; 125 médecins de 1^{re} classe; 200 médecins de 2^e classe; 120 aides-médecins.

Service pharmaceutique.

1 inspecteur adjoint; 3 pharmaciens en chef; 6 pharmaciens professeurs : 3 de 1^{re} classe, 3 de 2^e classe; 2 pharmaciens principaux, 1 de 1^{re} classe, 1 de 2^e classe; 9 pharmaciens de 1^{re} classe; 10 pharmaciens de 2^e classe; 15 aides-pharmaciens.

Art. 2. Les nominations à ces grades sont faites par Nous.

Les officiers du corps de santé demeurent placés sous le régime de la loi du 19 mai 1834, concernant l'état des officiers.

Le passage de la 2^e à la 1^{re} classe du grade de médecin ou pharmacien professeur, et de médecin ou pharmacien principal, a lieu à l'ancienneté, par décision ministérielle.

Art. 3. Les emplois de service de santé aux colonies sont remplis par des médecins et par des pharmaciens de la marine. Le nombre de ces emplois est fixé par des décisions spéciales.

TITRE II. — Solde et accessoires de solde.

Art. 4. La solde des médecins et des pharmaciens de la marine est fixée comme suit : inspecteur général du service de

santé, 12,000 fr.; directeur de 1^{re} classe, 10,000 fr.; directeur de 2^e classe, 8,000 fr.; inspecteurs adjoints, 8,000 fr.; médecins et pharmaciens en chef, 5,000 fr.

Médecins et pharmaciens professeurs, et médecins principaux : de 1^{re} classe, 4,000 fr.; de 2^e classe, 3,500; médecins et pharmaciens de 1^{re} classe, 3,000 fr.; médecins et pharmaciens de 2^e classe, 2,000; aides-médecins et aides-pharmaciens, 1,200 fr.

Les médecins embarqués, les médecins attachés aux divisions des équipages et les médecins attachés aux divers établissements hors des ports continuent à recevoir les suppléments déterminés par les tarifs en vigueur et afférents à ces différentes positions.

TITRE III. — *De l'admission et de l'avancement.*

Art. 5. Les aides-médecins, les médecins de 2^e classe et les médecins professeurs de 2^e classe sont nommés au concours, suivant l'ordre de classement par les jurys médicaux.

Les médecins de 1^{re} classe sont nommés au concours et au choix. Les nominations au choix ne peuvent avoir lieu que pour moitié seulement des vacances.

Les médecins principaux sont nommés moitié à l'ancienneté et moitié au choix.

Les médecins en chef sont nommés au choix.

Les médecins principaux et les médecins en chef sont choisis sur un tableau d'avancement par le conseil d'amirauté.

REVUE MÉDICALE.

Relation de l'épidémie de typhus contagieux des bêtes à cornes en Angleterre; par M. H. BOULEY. (Académie de médecine séance du 29 août.)

Dans son intéressante communication, M. Bouley constate qu'il résulte des recherches des vétérinaires les plus compétents de l'Allemagne et de la Russie et de celles du regrettable académicien M. Renault que la peste bovine qui sévit en Angleterre est originaire des steppes de l'Europe orientale; qu'elle ne trouve

que là les conditions de son développement spontané; que jamais elle ne se manifeste, dans l'Europe occidentale, sous l'influence des causes générales et communes auxquelles on l'avait à tort attribuée; qu'elle ne trouve que dans les steppes les conditions de sa génération spontanée; que là est son germe et là exclusivement.

L'épidémie actuelle viendra confirmer cette doctrine, et quoique M. Bouley n'ait pas encore entre les mains les documents nécessaires pour donner sur la filiation des faits des détails précis, un fait lui paraît certain, c'est que, avant l'apparition du typhus à Londres, un convoi de 300 animaux avait été embarqué à Revel dans le golfe de Finlande, à destination pour l'Angleterre, et y était arrivé par Lubeck et Hambourg, après une traversée de six jours environ, grâce à la rapidité des moyens de communication.

Le typhus des bêtes à cornes est, de toutes les maladies qui attaquent nos animaux, celle dont les propriétés contagieuses sont le plus développées. Un seul animal malade dans une étable suffit pour infecter tous ceux qui l'habitent. Il suffit, pour qu'un troupeau contracte le typhus, qu'il se trouve *sous le vent* d'un animal infecté... Sa transmission peut aussi s'opérer par l'intermédiaire des vêtements des hommes qui sont restés en rapport avec les animaux infectés...

La période d'incubation de cette terrible maladie varie entre cinq et treize à quatorze jours. Les premiers symptômes sont l'abattement, la prostration; l'animal est triste, sombre, absorbé. La respiration laryngée est un peu sonore; la rumination est irrégulière, incomplète. Il y a des bâillements fréquents et des grincements de dents. Puis apparaissent des tremblements généraux, manifestés surtout en arrière des épaules, aux jarrets et aux fesses, avec des alternatives de chaleur à la peau et d'abaissement de température, notamment à la base des cornes et aux extrémités.

Des larmes s'écoulent en abondance des yeux et ont une telle *âcreté* qu'elles exco rient la peau.

Un liquide non moins âcre sort des cavités nasales. Avec les progrès de la maladie, les humeurs des yeux et des cavités nasales deviennent purulentes, et souvent à cette époque l'air

exhalé par les cavités nasales répand une odeur fétide; à ce moment aussi la respiration devient plus difficile et s'accompagne, dans le larynx, d'une sorte de bruit de cornage que l'on entend à distance, en entrant dans les étables.

Salive écumeuse sortant de la bouche; épithélium de cette cavité soulevée par de la sérosité, ce qui fait qu'il se sépare à la moindre pression avec la pulpe des doigts... La diarrhée ne tarde pas à se manifester : ce sont d'abord les matières alimentaires qui sont expulsées liquides d'une manière torrentueuse, peut-on dire, et associées à des gaz qui leur donnent une fétidité caractéristique; puis, quand le canal est vide, les produits des digestions deviennent séreux, et enfin, à la dernière période, ils sont sanguinolents et de plus en plus fétides.

Tous les symptômes ci-dessus augmentent à mesure que la maladie progresse, la température de la peau s'abaisse sensiblement, et quand on appose les mains sur la peau du dos, on perçoit une sensation analogue à celle que donne le toucher d'un animal à sang froid; souvent à cette période un symptôme se manifeste, déjà signalé par les anciens auteurs, et très-caractéristique : je veux parler de l'état emphyzémateux du tissu cellulaire, notamment à la région supérieure le long de l'épine. Lorsque ce symptôme est apparu, les animaux sont devenus tout à fait insensibles. Aussi les mouches les couvrent-elles comme si déjà ils étaient des cadavres. Elles s'accumulent autour des ouvertures naturelles et y déposent leurs œufs qui quelquefois ont le temps d'y éclore...

L'amaigrissement rapide et profond des sujets est un des caractères propres à cette affection et qui s'accuse à un degré d'autant plus marqué que la vie se prolonge davantage. Les sujets deviennent véritablement étiques. Leurs muscles effacés et parcheminés laissent apparaître tous les reliefs du squelette, notamment à la région du bassin, dont les excavations se creusent profondément.

La mort survient d'ordinaire du troisième au douzième jour; rarement la vie se prolonge au delà de cette dernière période.

Les lésions les plus remarquables sont les suivantes :

Inflammation à tous les degrés, depuis la simple rougeur jusqu'à l'ulcération et la perforation dans toutes les parties du

canal digestif ; ecchymoses, vergetures, gonflement, pustulation, ulcération des plaques de Peyer.

Rate généralement saine ; taches pétéchiales et ecchymoses profondes dans le cœur.

Emphysème général des poumons.

Infection de la muqueuse des bronches et du larynx et exsudation à sa surface de mucosités purulentes condensées en fausses membranes dans le larynx.

M. Bouley signale la facilité avec laquelle la maladie a pu se propager en Angleterre où la liberté des transactions commerciales est presque absolue et échappe presque complètement à la surveillance du gouvernement. L'association si puissante dans ce pays s'est mise à l'œuvre, mais un peu tardivement, pour arrêter le progrès du fléau, et, selon M. Bouley, il est impossible d'en prévoir le terme. La mission de l'honorable académicien n'est pas encore terminée, et il promet de revenir sur ce sujet à son retour, s'il a des faits intéressants à soumettre à l'Académie.

Dangers de l'inoculation du virus dit vaccino-variolique ;
par M. CHAUVEAU.

La discussion mémorable qui eut lieu l'an dernier à l'Académie de médecine, et dont nous avons rendu compte dans ce journal, sur les analogies et les différences de la variole humaine et du Cow-pox, ou variole de la vache, de laquelle on doit rapprocher la variole du cheval ou horse pox, avait montré dans l'histoire de ces virus un certain nombre de lacunes que l'expérimentation seule pouvait combler. C'est dans ce but non moins scientifique que pratique qu'une commission spéciale a été nommée au sein de la société des sciences médicales de Lyon.

Son habile rapporteur M. Chauveau a rendu compte des nombreuses expériences entreprises par elle, dans une première communication faite il y a environ trois mois à l'Académie, et, dans une sorte de post-scriptum à celle-ci, le 5 septembre dernier, sous le titre de *Note sur les dangers de l'inoculation du virus vaccino-variolique*.

Ces expériences nouvelles avaient donc pour objet principal

de résoudre la question tant débattue de l'identité ou de la non-identité des virus vaccin et variolique. On sait déjà depuis l'origine de la découverte de Jenner, que le virus vaccin transporté à l'homme, y trouve un terrain favorable à son développement, et jouit de la propriété de se transmettre en quelque sorte, indéfiniment de l'homme à l'homme, et de celui-ci à la vache, en conservant tous ses caractères.

Que se passe-t-il dans l'inoculation de la variole de l'homme à la vache et au cheval? Les expériences de la commission de Lyon établissent que l'on obtient des pustules locales, sans éruption secondaire, qui perdent, après une ou au plus deux inoculations successives à un animal de la même espèce, la propriété de se reproduire; et que cette éruption diffère tellement de celle de la vaccine par ses caractères objectifs, que ces derniers à eux seuls suffisent à creuser un abîme infranchissable entre les deux éruptions.

Mais, chose remarquable, les animaux qu'on est parvenu à inoculer ne sont plus susceptibles de contracter le cow-pox ou le horse-pox : c'est-à-dire que la réciprocité existe entre l'homme et la vache en ce sens que le virus-vaccin préserve l'homme de la variole, le virus variolique préserve la vache du cow-pox, mais il est évident que le virus varioleux de l'homme trouve un terrain bien moins propice à sa transmission et à sa conservation sur la vache ou le cheval, que le virus de ces derniers animaux sur l'homme et que partant, cette réciprocité n'existe qu'à un degré très-inégal.

Ce premier résultat constaté, il était intéressant de savoir ce que le virus varioleux ayant passé par l'organisme des animaux, produirait, lorsque repris sur ceux-ci, on le reporterait ensuite à l'homme. Les expériences de Thièle et de Ceely semblaient démontrer que dans cette transplantation de l'homme aux animaux, le virus varioleux se modifie et se comporte ensuite presque absolument comme le vaccin, devient pour ainsi dire vaccin, ce qui, si le fait était démontré, impliquerait nécessairement l'identité des deux virus. On avait donné à ce produit nouveau le nom de virus vaccino-variolique.

Loin de confirmer les résultats précités, les expériences de la commission de Lyon ont fait voir que le virus variolique repris

à l'animal et rapporté à l'espèce humaine, se comporte comme le virus variolique primitif, donne des éruptions générales parfois très-graves et infecte par contagion miasmatique les sujets qui cohabitent avec les inoculés, exactement comme au temps de la pratique de l'inoculation. La conclusion finale du rapport de la commission fut que la vaccine et la variole constituent deux individualités distinctes, incapables d'être transformées l'une dans l'autre, pas plus par l'organisme des animaux que par l'espèce humaine.

La note du 5 septembre, tout en maintenant les premières conclusions de la commission, a pour but, comme son titre l'indique, d'appeler l'attention sur le danger de l'inoculation du virus vaccino-variolique. Dans son premier travail, la commission se montrait assez disposée à croire que, dans la série des transmissions du virus vaccino-variolique, on pourrait bien n'avoir jamais que des éruptions générales bénignes, à la condition de prendre exclusivement le virus sur des pustules initiales développées au niveau des pustules d'inoculation. Partant de là, elle concédait, dans le cas où cette innocuité serait bien prouvée, qu'on pourrait avoir recours à la méthode de Ceely et Thièle, quand il est difficile de se procurer de bon vaccin.

Aujourd'hui, cette tolérance ne nous est plus permise, dit M. Chauveau, et il rapporte sommairement deux nouvelles observations d'inoculations de virus prétendu vaccino-variolique provenant dans un cas de la vache, dans l'autre du cheval, et qui furent suivis la première d'une éruption confluente qui donna les plus vives inquiétudes sur l'issue de la maladie, la seconde une éruption variolique anormale dont l'enfant mourut.

Que si maintenant on jette un coup d'œil d'ensemble sur les inoculations vaccino-varioliques, dont les résultats ont été communiqués à la société des sciences médicales de Lyon, on constate que ces inoculations ont été pratiquées dix fois avec succès dans l'espèce humaine, tantôt avec du virus variolique emprunté à la vache, tantôt avec le virus pris sur le cheval, directement ou médiatement.

Les dix enfants qui ont subi l'inoculation ont tous eu une éruption généralisée, directe et bénigne dans quatre cas, confluente et plus ou moins grave dans les six autres cas.

Sur ces six varioles graves, trois, malgré l'intensité des symptômes, ne furent pas inquiétantes, deux mirent les malades à deux doigts de leur perte, une entraîna la mort de l'enfant.

Ajoutons que le mode d'inoculation n'influe en rien sur la gravité des accidents.

Ajoutons enfin qu'un des six derniers sujets communiqua sa maladie à sa mère et à un autre enfant.

Convenons avec la commission que le but cherché est maintenant atteint, et que ce serait pis qu'une grave imprudence qu'elle commettrait, en s'exposant à faire de nouvelles victimes; qu'elle se rendrait positivement répréhensible. Ajoutons que rarement commission s'acquitta de la tâche qui lui fut confiée, avec plus de rigueur et d'intelligence scientifiques.

VIGLA.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur la position à donner au thallium dans la classification des corps simples; par M. CROOKES (1).— Le thallium doit-il être rangé à côté du plomb comme le veulent les uns avec M. Crookes, ou doit-il figurer parmi les métaux alcalins comme le veulent les autres avec M. Dumas et M. Lamy, cette question dont nous avons indiqué la solution, plus haut, t. XLVI, p. 464, est de nouveau remise sur le tapis par les deux inventeurs du nouveau corps simple, M. Crookes d'une part (loc. cit.) et de l'autre, M. Lamy dans les *Annales scientifiques de l'École Normale*, t. II (1865) (2). Chacun de ces chimistes maintient son opinion : en sorte que M. Crookes persiste à

(1) *Journ. chem. soc.*, 2^e série, t. II.

(2) Ce travail pourrait passer pour une monographie bonne à consulter, si l'auteur s'était donné la peine de vérifier les dates et les sources qu'il s'est borné à transcrire de confiance et dont quelques-unes sont d'une inexactitude à laquelle le hasard semble étranger.

ranger le thallium à côté du plomb, tandis que pour M. Lamy, sa place naturelle se trouve parmi les métaux de la première section.

Les nouveaux arguments invoqués de part et d'autre montrent de plus en plus que la solution se trouve entre les deux opinions, comme nous l'avons fait voir :

Voici quelques-uns des nouveaux arguments :

L'hydrate de thallium n'a guère plus de stabilité que n'en ont les hydrates des métaux pesants; il perd toute son eau dans le vide, en sorte qu'il serait difficile de trouver un contraste plus frappant entre lui et les hydrates alcalins.

La production d'un alun de thallium (ce journ., t. XLV, p. 142) ne prouve rien, ne sait-on pas d'après M. Church que l'oxyde d'argent peut, lui aussi, donner avec l'alumine un alun octaédrique avec 24 HO (1)?

Il en est de même de la rencontre du thallium en société avec les métaux alcalins (ce journ., t. XLIV, p. 362), car, en supposant le fait bien observé, ce ne serait pas la première fois qu'on trouverait un métal pesant, dans une eau salée naturelle; n'y trouve-t-on pas du fer, du cuivre et d'autres métaux pesants (voire même de l'argent, ce journ., t. XXXI, p. 316, J. N.)?

M. Crookes invoque ensuite les propriétés toxiques des sels de thallium ce qui les différencie des sels alcalins qui ne passent pas pour être vénéneux; à quoi M. Lamy répond que les sels de baryte sont aussi vénéneux que ceux formés par le thallium qui, par conséquent, ne se trouvera pas déplacé à côté du baryum, métal de la première section (2).

(1) M. Crookes pourrait ajouter que TlO^3 est un ozonide comme PbO^3 , tandis que les peroxydes alcalins se comportent comme des antozonides (ce journal, 4^e série, T. I, page 74).

Qu'en présence des alcalis et du glucose ou du protochlorure d'étain, les sels de thallium sont aussi réductibles que ceux d'argent.

Que si les aluns sont d'autant moins solubles que l'équivalent de leur métal alcalin est plus élevé, on ne peut pas en dire autant de l'alun de thallium qui est le plus soluble de tous, bien que l'équivalent du thallium soit supérieur à celui des métaux de ce groupe.

J. N.

(2) Les sels de plomb et ceux d'argent sont aussi vénéneux que ceux de thallium ou de baryte. En présence de ces faits il est évident que le plomb

Enfin, à l'appui de sa thèse M. Crookes cite les propriétés physiques du thallium, telles que la densité, sa faible conductibilité pour l'électricité, la chaleur spécifique, son spectre très-complexe, etc.

M. Lamy conteste l'exactitude de quelques-unes des déductions tirées des propriétés physiques, subordonne les autres aux propriétés chimiques, bien plus décisives dans la question et tout en acceptant les caractères mixtes du thallium, caractères qu'il a été le premier à constater et qui justifient le surnom de métal *paradoxal* ou d'*ornithorrhynque* que M. Dumas a conféré au nouveau corps simple, il conclut au maintien de celui-ci dans le groupe des métaux alcalins.

Recherches sur le thallium; par M. A. STRECKER (1). — L'auteur purifie le chlorure de thallium impur, en le faisant dissoudre dans de la soude caustique bouillante; il se forme un précipité de sesqui-oxyde de fer et un liquide qu'on filtre bouillant et qui par le refroidissement, se remplit de chlorure Cl Tl en barbes de plumes; les eaux-mères retiennent un peu de thallium qu'on élimine facilement au moyen de l'iodure de potassium.

Ce chlorure est également soluble dans le carbonate de soude.

Si, à pareille dissolution alcaline on ajoute du glucose ou du sucre de lait, et qu'on fasse bouillir, le thallium se sépare à l'état de poudre grise. Elle est également réduite par une lessive de soude contenant du proto-chlorure d'étain.

Le thallium qui se sépare ainsi n'a qu'à être comprimé pour se prendre en masse compacte.

et l'argent doivent suivre le thallium et être placés avec lui, à côté du baryum, comme on l'a fait voir dans ce journal, t. XLVI, p. 464. Tant qu'il fallait, sans transition, passer du baryum au plomb, on a pu être choqué de la différence qui existe entre les propriétés de ces métaux; il n'en sera plus de même maintenant que l'on connaît un terme intermédiaire que SH ne précipite pas dans les dissolutions acides, mais lequel, précipitable par le sulfhydrate d'ammoniaque, offre des propriétés chimiques qu'il semble emprunter aux deux groupes.

J. N.

(1) *Ann. chem. pharm.*, t. CXXXV, p. 208.

Si, à une dissolution de Cl Tl dans du carbonate de soude, on ajoute de l'hypochlorite de soude à froid, il se produit peu à peu un précipité brun de Tl O^3 ; à chaud, la précipitation est instantanée, mais le dépôt, fort semblable au peroxyde de plomb, retient un peu de proto-chlorure de thallium dont on ne peut se débarrasser que par une digestion réitérée avec de l'hypochlorite.

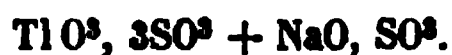
Séché à 100° , ce précipité retient un peu d'eau hygrométrique et non pas de l'eau en proportion constante et correspondant à 1 équivalent comme on l'a dit.

Le peroxyde de thallium est une base salifiable et mérite par conséquent d'être appelé tritoxyde de thallium; c'est le nom qu'on lui donnera désormais ici (1). M. Strecker a obtenu avec lui une série de combinaisons définies en le mettant en présence de divers acides. Soluble dans l'acide sulfurique faible, il donne par évaporation, un dépôt de lamelles (Lamy) qu'on purifie par expression, car elles se décomposent en présence de l'eau. Séché à l'air, ce sel a pour formule;

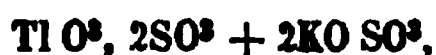


Séché à 220° , il ne contient plus que 1 équivalent d'eau.

Avec le sulfate de soude, ce sel donne lieu à des aiguilles incolores et anhydres répondant à la formule



Le sel double à base de potassium n'est isomorphe ni avec celui-ci ni avec les aluns, ainsi que l'atteste la formule



l'eau froide le colore en brun.

En versant de l'oxalate d'ammoniaque dans une dissolution de sulfate de tritoxyde de thallium, on obtient un précipité blanc, insoluble et inaltérable dans l'eau froide, mais décomposable

(1) On a vu plus haut (4^e série, t. I, page 339) que les composés halogènes correspondants aux peroxydes ou oxydes singuliers tels que MnO^3 ne se comportent ni comme des acides ni comme des bases, tandis que ceux correspondants au tritoxyde de thallium, sont de véritables acides formant des sels bien définis (ce journal, 4^e série, t. I, page 22).

dans l'eau chaude; chauffé dans un tube il donne du thallium métallique. Il a pour formule :



Le tritoxyle de thallium est soluble dans l'acide azotique de 1,40 de densité, et donne lieu à une dissolution incolore et visqueuse puis à des cristaux très-altérables en présence de l'eau et répondant à la formule .



Avec le prussiate jaune, cet azotate donne lieu à un précipité vert (l'excès d'acide ne joue-t-il pas un rôle dans cette coloration?) avec le prussiate rouge le précipité est jaune; ni l'un ni l'autre de ces précipités ne sont solubles dans l'acide azotique affaibli.

Le même azotate ou aussi le sulfate thallique n'est pas précipité par le tartrate de soude sans doute parce qu'ils sont toujours à excès d'acide; mais vient-on à ajouter de l'ammoniaque, il se forme un dépôt floconneux soluble dans le sel ammoniacal et qu'un excès d'ammoniaque est incapable de précipiter désormais. A l'ébullition, le liquide laisse déposer du tritoxyle TlO^3 .

Avec l'acide tartrique libre et à l'ébullition, cet oxyde se comporte comme le peroxyde de plomb, c'est-à-dire il se réduit en protoxyde avec dégagement d'acide carbonique et d'acide formique.

Le chromate de potasse donne avec une dissolution de tartrate tri-thallique un précipité jaune indécomposable par l'eau. Au contraire, avec une dissolution de sulfate tri-thallique, il produit un précipité jaune de chromate que l'eau décompose aisément. Le phosphate de soude précipite également ce sel, le précipité gélatineux est soluble dans l'ammoniaque; à l'ébullition il se sépare du TlO^3 .

L'hydrogène sulfuré précipite en brun la dissolution ammoniacale contenant de l'acide tartrique ou de l'acide phosphorique; l'iodure de potassium y produit un précipité noir exempt d'acide libre et que l'auteur considère comme un iodure correspondant à TlO^3 (pour les propriétés du tri-iodure de thallium ou acide iodo-thallique V. plus haut 4^e série t. I, p. 25). Un excès d'iodure

de potassium retient du thallium en dissolution, le liquide est jaune, ne cède rien au sulfure de carbone ou au chloroforme et n'est pas précipité par l'acide chlorhydrique.

Si on fait bouillir ce précipité avec le liquide tartrique dans lequel il s'est produit, le précipité devient jaune en se réduisant en TlI et en iodoforme, reconnaissable à ses cristaux jaunes.

M. Strecker termine par des considérations sur l'atomicité du thallium, ainsi que sur le rang que ce métal doit occuper dans la classification. Selon lui, ses propriétés sont tellement contradictoires qu'il n'y a pas plus de raison à mettre le thallium avec les métaux alcalins qu'à le ranger avec le plomb.

Il considère le thallium comme un terme isolé n'appartenant pour le moment, à aucune des familles de métaux; cela n'empêche que la place de ce métal ne soit marquée pour quiconque veut avoir égard à ce qui a été dit dans le précédent article.

Sur les métaux du tantale; par M. BLOMSTRAND (1). — **Sur l'ilménium;** par M. HERMANN (2). — Sous ce nom on comprend : le *tantale*, le *niobium*, le *pelopium*, l'*hypo-niobium*, l'*ilménium*, l'*euxénium*, le *Dianium*, dont les composés oxydés ont été signalés dans les diverses variétés de tantalite ou de colombite. Ces métaux forment une famille de corps simples plus qu'hypothétiques qui rappelle beaucoup, sous ce rapport, celle des métaux, *ytthro-cériques* et qui a été récemment simplifiée, par la suppression du *wasium*, de l'*erbium* etc. (ce journ., t. XLVI, p. 304.)

Il paraît qu'il en est de même des métaux du tantale : suivant M. Blomstrand, ils se réduisent définitivement aux deux premiers, c'est-à-dire au *tantale* et au *niobium*; les autres devant être considérés comme des mélanges formés de ces deux métaux. Ajoutons que la présomption de ce fait semble déjà résulter des travaux de feu H. Rose, pour qui les acides du *pelopium*, de l'*ilménium* et du *dianium* n'ont jamais passé pour autre chose

(1) *Ann. chem. pharm.*, t. CXXXV, p. 198.

(2) *Journ. prakt. Chem.*, t. 95 p., 65.

que pour de l'acide tantanique ou niobique plus ou moins impur (1).

Recherches des métaux alcalins dans l'eau du Rhin ;
par M. DIBBITS (2). — Dans 1632 litres d'eau pris dans le bras du Rhin appelé Krommen Rhyn, près d'Utrecht, M. Dibbits a trouvé du lithium et du strontium; il n'a pu observer les réactions propres au rubidium, au cæsium et au baryum. Dans 1632 litres d'eau du Rhin il n'y a donc pas de traces appréciables de ces métaux (3).

J. NICKLÈS.

Errata du numéro de septembre.

Page 200, ligne 7,
au lieu de « 19000 calories de moins. »
lisez « 6000 calories de plus. »

Page 200, ligne 9,
au lieu de « 3300 »
lisez « 11500. »

Page 210, lignes 14 et 15 à supprimer, et à remplacer par ces mots :
« Mais cette absorption ne peut pas être calculée exactement dans l'état actuel de la science. »

(1) Depuis la rédaction de cet article, le mémoire de M. Blomstrand a paru dans les comptes rendus t. LXI, p. 337; depuis lors aussi ont paru dans *Journ. fur prakt. Chem.*, sur les métaux en litige, des mémoires de M. Kobell et de M. Hermann. Ces minéralogistes maintiennent, l'un l'autonomie du dianium et l'autre celle de l'ilménium.

J. N.

(2) *Journ. prakt. Chem.*, t. XCII, p. 1.

(3) Pour être édifié à cet égard il faut donc opérer sur une plus grande échelle : cela se pouvait facilement, en agissant sur les résidus solides et liquides des chaudières à vapeur alimentées avec de l'eau du Rhin, comme on l'a fait pour la recherche du fluor (ce journ., t. XXXIII).

J. N.

Expériences et observations sur l'oxydation des huiles grasses d'origine végétale.

Par M. CLOEZ.

Les huiles grasses exposées à l'air absorbent l'oxygène en s'épaississant et en se durcissant plus ou moins suivant leur nature : voilà le résultat de mes premières expériences. Parmi les causes multiples ayant une influence manifeste sur la rapidité de cette modification, il faut citer la chaleur, la lumière, la nature du support ou de la surface en contact avec l'huile, et enfin l'addition de diverses matières solides et liquides employées en peinture comme siccatives.

M. Chevreul a signalé le premier et démontré clairement l'influence de la surface comme pouvant accélérer ou ralentir l'oxydation des huiles; les résultats des expériences faites à ce sujet sont consignés dans le précieux Mémoire sur la peinture à l'huile où se trouvent également exposés les effets dus à l'action de la chaleur et à l'addition des siccatifs.

Je voulais me borner d'abord à constater dans mes recherches la part d'influence que la lumière exerce sur la marche du phénomène de l'oxydation des huiles; mais cette partie ne pouvant pas être traitée isolément, j'ai dû instituer en outre quelques expériences relatives à l'action de la chaleur.

Toutes les expériences sur l'influence de la lumière et de la chaleur ont été faites comparativement et dans des conditions aussi semblables que possible; elles ont porté sur quatre espèces d'huiles dont deux non siccatives, l'huile de sésame et l'huile de ricin, et deux parfaitement siccatives, l'huile de pavot ou huile d'œillette et l'huile de lin.

Chacune de ces huiles a été exposée à l'action de l'air dans six conditions différentes de lumière, savoir :

- 1° Dans une cage en verre incolore transparent;
- 2° Dans une cage semblable en verre coloré en rouge par l'oxydule de cuivre;
- 3° Dans une cage en verre jaune enfumé;

- 4° Dans une cage en verre vert;
- 5° Sous le verre bleu;
- 6° Enfin dans l'obscurité.

On a pesé 10 grammes de chaque espèce d'huile dans des capsules plates en verre tarées à l'avance, numérotées et munies chacune d'une petite baguette en verre destinée à remuer le liquide. Ces capsules ont été placées dans les cages les unes au-dessus des autres et supportées par des lames en verre incolore parfaitement transparent.

L'exposition à l'air a duré cent-cinquante jours, du 16 juillet 1864 au 12 décembre suivant. En pesant de temps en temps toutes les capsules, on a constaté par l'augmentation de poids la marche de l'oxydation qui est très-différente pour la même huile, suivant qu'elle est exposée à la lumière directe, à la lumière modifiée par son passage à travers les verres colorés, et dans l'obscurité.

Voici d'abord quelques-uns des nombres représentant l'augmentation de poids constatée à diverses époques de l'expérience sur les six capsules contenant toutes primitivement le même poids d'huile de sésame.

| APRÈS. | VERRE INCOLORE. | VERRE ROUGE. | VERRE SAUNE. | VERRE VERT. | VERRE BLEU. | OBSCURITÉ |
|-----------|--------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------|
| 10 jours. | 0,126 | 0,009 | 0,012 | 0,005 | 0,089 | 0,000 |
| 20 " | 0,258 | 0,021 | 0,041 | 0,023 | 0,245 | 0,001 |
| 30 " | 0,317 | 0,048 | 0,103 | 0,076 | 0,332 | 0,002 |
| 40 " | 0,326 | 0,082 | 0,184 | 0,139 | 0,376 | 0,003 |
| 60 " | 0,298 | 0,178 | 0,319 | 0,269 | 0,388 | 0,007 |
| 80 " | 0,272 | 0,284 | 0,388 | 0,354 | 0,370 | 0,013 |
| 100 " | 0,261 | 0,338 | 0,417 | 0,401 | 0,357 | 0,018 |
| 120 " | 0,273 | 0,376 | 0,442 | 0,438 | 0,360 | 0,024 |
| 150 " | 0,300 | 0,441 | 0,474 | 0,485 | 0,399 | 0,035 |

Les résultats correspondants, constatés sur l'huile de pavot, sont consignés dans le tableau suivant :

| APRÈS. | VERRE INCOLORE. | VERRE ROUGE. | VERRE JAUNE. | VERRE VERT. | VERRE BLEU. | OBSCURITÉ. |
|-----------|--------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|------------|
| | GR. | GR. | GR. | GR. | GR. | GR. |
| 10 JOURS. | 0,208 | 0,004 | 0,006 | 0,002 | 0,074 | 0,000 |
| 20 » | 0,459 | 0,011 | 0,032 | 0,008 | 0,365 | 0,003 |
| 30 » | 0,521 | 0,124 | 0,268 | 0,116 | 0,549 | 0,005 |
| 40 » | 0,520 | 0,322 | 0,471 | 0,307 | 0,613 | 0,008 |
| 60 » | 0,461 | 0,598 | 0,667 | 0,609 | 0,587 | 0,018 |
| 80 » | 0,412 | 0,659 | 0,668 | 0,701 | 0,558 | 0,072 |
| 100 » | 3,411 | 0,672 | 0,684 | 0,729 | 0,560 | 0,204 |
| 120 » | 0,442 | 0,698 | 0,708 | 0,754 | 0,580 | 0,377 |
| 150 » | 0,498 | 0,726 | 0,733 | 0,786 | 0,618 | 0,638 |

On voit, à l'inspection de ces tableaux, que l'augmentation de poids au bout de dix jours est déjà assez grande sous le verre incolore à la lumière blanche ; elle est un peu moindre sous le verre bleu ; elle est très-faible sous les verres jaune, rouge et vert, et complètement nulle dans l'obscurité ; après vingt jours, les résultats marchent dans le même sens ; mais après trente jours, l'augmentation sous le verre bleu dépasse celle du verre blanc. De même pour les verres jaune, rouge et vert : après un laps de temps plus ou moins long, l'augmentation devient supérieure à celle du verre bleu et à celle du verre incolore. C'est un fait général que l'augmentation de poids à la fin de l'expérience est toujours moindre quand l'oxydation a été d'abord très-rapide que si elle s'est faite lentement.

Un autre fait aussi général à signaler, c'est l'accélération du phénomène une fois que l'oxydation a atteint un certain degré ; ainsi l'augmentation de poids pour l'huile de pavot dans l'obscurité, après soixante jours, est seulement de 18 milligrammes ; au bout de cent-vingt jours, elle est de 0^{gr},377, et après cent-cinquante jours elle atteint 0^{gr},638.

Les tracés graphiques représentant les résultats des expériences font mieux voir que les chiffres les faits que nous voulons faire ressortir ; ces tracés ont été construits en prenant pour abscisses le nombre de jours et pour ordonnées l'augmentation de poids exprimée en fractions du gramme.

On peut se demander maintenant si la différence des résultats obtenus n'est pas due à une différence de température plutôt qu'à l'action des divers rayons du spectre ; la réponse à cette

question est négative, car la température est presque la même dans les diverses cages munies chacune d'un thermomètre à mercure que l'on a observé un grand nombre de fois à toutes les heures de la journée.

La chaleur accélère la dessiccation des huiles, c'est un fait hors de doute ; mais comment agit elle ? est-ce en modifiant l'état moléculaire de l'huile sans rien y ajouter, sans y rien retrancher ? ou bien cette action, quand elle s'exerce au contact de l'air, a-t-elle pour effet de déterminer un commencement d'oxydation qui augmente ensuite très-rapidement ? L'expérience démontre que la dernière interprétation est exacte ; pour s'en assurer, on a pris quatre échantillons d'huile de lin pure récemment préparée ; trois des échantillons ont été chauffés au bain-marie à 100° pendant six heures : le premier dans un courant d'air, le second dans l'hydrogène, le troisième dans l'acide carbonique ; la portion chauffée dans l'air a augmenté de poids en s'oxydant, et elle a produit des vapeurs acides à odeur suffocante ; les deux autres portions n'ont paru subir aucune modification. On a ensuite exposé à l'air, dans des conditions identiques, les divers échantillons y compris celui qui n'avait pas été chauffé et qui a servi de terme de comparaison. Voici les résultats de l'expérience faite dans tous les cas sur 2 grammes de matière.

| | AUGMENTATION DE POIDS APRÈS | | | |
|--|-----------------------------|----------|----------|----------|
| | 2 jours. | 4 jours. | 6 jours. | 8 jours. |
| Huile non chauffée. | 0 mil. | 1 mil. | 4 mil | 11 mil. |
| Huile chauffée dans l'hydrogène. | 0 | 1 | 5 | 19 |
| Huile chauffée dans l'acide carbonique. | 0 | 1 | 3 | 7 |
| Huile chauffée dans l'air atmosphérique. | 3 | 6 | 41 | 93 |

On peut accélérer beaucoup l'oxydation d'une huile sans la chauffer, en y ajoutant une petite quantité de la même huile exposée préalablement au contact de l'air pour l'épaissir ; l'action chimique a lieu dans ce cas en quelque sorte par entraînement, ainsi qu'on l'observe dans certaines réactions. Cette propriété, constatée déjà par M. Chevreul dans l'huile de lin manganésée ou lithargyrée et dans la même huile chauffée à l'air à la température de 70°, a une grande importance pour l'art de la peinture ; elle montre que l'on pourrait substituer

à l'huile cuite, toujours plus ou moins colorée, qu'on emploie comme *siccatif*, un liquide parfaitement incolore qui n'altérerait pas la vivacité des couleurs.

Dosage quantitatif du sucre contenu dans les vins;
par MM. POLLACCI et PASQUINI.

Extrait par M. ROBINET fils.

MM. Pollacci et Pasquini de Bologne viennent de publier un procédé ou pour mieux dire un *modus operandi* pour déterminer la richesse en sucre d'un vin.

Le procédé employé par ces chimistes repose sur la réaction que le sucre de raisin exerce à l'égard des sels de cuivre; ils emploient sans modification aucune le procédé de M. Fehling.

Pour le dosage des vins blancs, ils agissent directement sur le vin, sans neutraliser les acides. Ils se bornent à indiquer qu'il faut étendre les vins trop riches en sucre d'une quantité d'eau qui les amène à un titre d'environ 5 pour 100; de même qu'ils engagent à concentrer les vins pauvres de manière à les rapprocher de ce titre.

Pour les vins rouges, ils les décolorent par un excès d'acétate neutre de plomb, puis précipitent l'excès d'acétate de plomb par l'acide sulfhydrique en formant un sulfure de plomb insoluble.

De nombreux essais m'ont fait reconnaître que ce procédé est sujet à erreur; car si le liquide contient un excès d'acide, il réduit le réactif cuprotartrique. MM. Pollacci et Pasquini ajoutent, il est vrai, que l'emploi du carbonate de soude est préférable en ce sens qu'il n'a aucune action sur le réactif, fait prouvé par une longue série d'analyses.

Dans un travail que j'ai déjà publié, j'ai indiqué un procédé que je crois préférable : évaporez le vin à l'état pâteux, traitez le résidu par l'alcool, vous précipitez tous les sels insolubles dans l'alcool. Filtrez, évaporez de nouveau l'alcool à l'état pâteux, reprenez par l'eau distillée et titrez directement par le réactif de Fehling. On obtient par ce procédé un dosage d'une grande exactitude.

SOCIÉTÉS SAVANTES.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Recherches sur les solutions salines sursaturées.

Par M. J. JEANNEL.

1° Le contact d'une solution ordinaire saturée froide d'un sel détermine la cristallisation de la solution sursaturée de ce même sel.

2° La solution sursaturée d'alun, évaporée jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus qu'une quantité d'eau de cristallisation égale à celle de l'alun ordinaire et refroidie à l'air libre, laisse déposer un sel modifié qui se reconstitue à l'état d'alun ordinaire par le contact de l'air libre, avec un dégagement de calorique et une augmentation de volume considérable.

3° La cristallisation des solutions sursaturées n'est pas causée par le contact de particules salines flottant dans l'atmosphère. La présence dans l'atmosphère des particules de la plupart des sels susceptibles de former des solutions sursaturées n'est pas admissible en raison de l'oxygène, de l'ammoniaque, de l'acide sulfhydrique, etc., etc., qui existent dans l'air.

4° Les dimensions des orifices des vases jouent un rôle capital dans les phénomènes de permanence ou de cristallisation des solutions sursaturées. Si la cristallisation de ces solutions dépendait de particules salines semblables au sel en dissolution et qui seraient déposées par l'atmosphère, le délai moyen de la cristallisation devrait être en raison de la diminution du diamètre des orifices, tandis que le diamètre étroit des orifices des vases apporte à la cristallisation un empêchement absolu, ou du moins hors de toute proportion avec les différences des diamètres.

5° La solution sursaturée de tartrate de soude cristallise dans une cornue privée d'air et fermée à la lampe.

6° Les parois solides avec lesquelles les solutions salines sursaturées sont en contact dans les vases s'opposent plus ou moins à leur cristallisation. Lorsque la surface des parois prédomine sur la masse du liquide salin, la cristallisation est empêchée absolument. Les parois exercent donc sur le sel modifié par la chaleur, qui est en dissolution, une attraction particulière qui retarde ou empêche la reconstitution et la cristallisation du sel ordinaire.

7° La solution de sulfate de soude saturée à $+ 33$ degrés centigrades peut être déposée en gouttelettes au moyen d'un tube ou d'une baguette de verre sur une lame de verre ou de métal; elle s'y refroidit sans cristalliser. Si elle est évaporée à une douce chaleur ou au soleil, elle dépose un sel en bouffes de fines aiguilles non efflorescentes; si elle est évaporée lentement à $+ 20$ degrés centigrades, elle dépose des dodécaèdres non efflorescents.

8° La solution de sulfate de soude saturée à $+ 33$ degrés centigrades peut être refroidie et conservée fort longtemps en contact avec l'atmosphère à l'extrémité d'un tube de verre de $0^m,003$ à $0^m,004$ de diamètre; elle ne cristallise pas en grosses aiguilles prismatiques efflorescentes, mais en se desséchant elle donne des dodécaèdres non efflorescents.

9° La solution sursaturée d'alun se fige et se dessèche à l'air libre sans cristalliser, lorsqu'elle est étendue en couche mince sur une lame de verre légèrement chauffée.

Nouvelles études sur les dissolutions sursaturées.

Par M. D. GERNEZ.

J'ai démontré, dans une communication récente (24 avril), que la cristallisation d'une solution sursaturée de sulfate de soude à la température ordinaire est toujours déterminée par le contact d'une parcelle infiniment petite de sulfate de soude disséminée, soit dans l'air, soit à la surface des corps avec lesquels on a touché le liquide; j'en ai déduit un procédé nouveau d'analyse qualitative d'une sensibilité pour ainsi dire infinie, et applicable au sulfate de soude et à un certain nombre

d'autres corps dont on peut préparer des solutions sursaturées.

Depuis Gay-Lussac on connaissait trois sels jouissant de cette propriété : le sulfate, le séléniate et l'acétate de soude, auxquels Lœvel a ajouté le carbonate de soude, le sulfate de magnésie et l'alun de potasse.

J'ai répété sur ces substances (le séléniate de soude excepté) les principales expériences que j'avais faites sur le sulfate de soude, et j'ai constaté que l'air ordinaire et les corps que l'on met en contact avec les solutions sursaturées n'en déterminent pas la cristallisation. S'il arrive que ces liquides se prennent en masse cristalline à la température ordinaire, c'est qu'on y introduit accidentellement une parcelle solide de la substance dissoute, restée le plus souvent adhérente aux parois du vase dans lequel on l'a préparée, ou que l'on opère dans un laboratoire dont l'air, sans cesse agité, renferme en suspension des quantités d'autant plus considérables de ces corps qu'ils sont pour la plupart efflorescents.

De même, le contact des composés quelconques de la chimie avec le liquide sursaturé ne produit aucun effet, et si l'on observe que certains échantillons le font cristalliser, il est toujours possible de constater qu'ils contiennent une petite quantité de la matière dissoute.

Ainsi la solution sursaturée d'acétate de soude s'est prise en masse au contact des carbonates de plomb, de fer et de cuivre, et du benzoate de plomb ; on comprend, en effet, que ces corps, obtenus par précipitation d'un acétate par le carbonate ou le benzoate de soude, pouvaient contenir encore de l'acétate de soude ; je n'ai plus, en effet, trouvé d'action à ces substances quand elles ont été purifiées par un simple lavage, ou quand j'ai opéré avec d'autres échantillons moins impurs provenant du laboratoire de la Faculté des sciences de Dijon et que M. Ladrey avait eu l'obligeance de mettre à ma disposition ; les 180 autres composés essayés ont été sans action sur la solution.

Le carbonate de soude a conduit à un résultat analogue. Sur 192 substances, 3 seulement ont déterminé la cristallisation : le borate, l'iodate et le phosphate de soude. La présence du carbonate de soude dans ces composés n'a rien qui surprenne.

Quant au sulfate de magnésie, on l'a touché avec 171 pro-

duits de laboratoire; 2 seulement ont déterminé la cristallisation, ce sont le carbonate et le phosphate ammoniaco-magnésien; le mode de préparation de ces deux corps explique suffisamment ce résultat; mais sur 60 échantillons de composés, essayés déjà pour la plupart; prélevés dans une pharmacie, 22 ont déterminé la cristallisation: il est à peine besoin d'ajouter que ceux de ces corps que l'on a purifiés ont perdu toute action sur la solution sursaturée.

Des résultats analogues aux précédents ont été obtenus avec l'alun de potasse.

Les dissolutions sursaturées préparées jusqu'ici peuvent donc servir à déceler des traces de la matière dissoute.

L'étude attentive des circonstances dans lesquelles elles peuvent se conserver intactes, m'a conduit à reconnaître que d'autres substances peuvent être obtenues à l'état de sursaturation. Avec des précautions convenables j'ai réussi à observer ce phénomène, considéré jusqu'ici comme un effet exceptionnel et curieux d'inertie moléculaire, dans un nombre de cas assez considérable pour qu'on puisse le regarder comme un fait presque général.

La liste suivante comprend, avec les six composés étudiés plus haut, les vingt substances dont j'ai obtenu des dissolutions sursaturées :

| | | |
|----------------------|-------------------------|------------------------|
| Sulfate de soude. | Phosphate de soude. | Sulfate de protoxyde |
| Séléniate de soude. | Borate de soude. | de fer. |
| Acétate de soude. | Hyposulfite de soude. | Sulfate double d'am- |
| Carbonate de soude. | Arséniate de potasse. | moniaque et de fer. |
| Sulfate de magnésie. | Azotate d'ammoniaque. | Sulfate double d'am- |
| Alun de potasse. | Acétate d'ammoniaque. | moniaque et de ma- |
| | Oxalate d'ammoniaque. | gnésie. |
| | Phosphate d'ammoniaque. | Sulfate de zinc. |
| | Alun ammoniacal. | Sulfate double de zinc |
| | | et de magnésie. |
| | | Sulfate de cuivre. |
| | | Sulfate de glucine. |
| | | Azotate d'urane. |
| | | Bichlorure de cuivre. |
| | | Acide citrique. |
| | | Tartrate double de po- |
| | | tasse et de soude. |

Jusqu'ici les dissolutions sursaturées de ces composés ont présenté les propriétés que je vais résumer ici ;

1° Elles cristallisent immédiatement au contact d'une parcelle infiniment petite de la matière dissoute ; la solidification est accompagnée d'un dégagement de chaleur quelquefois très-considérable, dans l'alun ammonical par exemple, dont la cristallisation est, du reste, une des plus remarquables.

2° A un certain degré de concentration, elles peuvent rester inaltérées à la température ordinaire, si l'on évite toutes les circonstances qui peuvent amener au contact du liquide une parcelle de la matière dissoute,

3° Un certain nombre d'entre elles abandonnent à la température ordinaire des cristaux d'un sel moins hydraté. Lœvel avait déjà signalé des cristallisations de ce genre dans les solutions de sulfate et de carbonate de soude, de sulfate de magnésie et d'alun ; j'ai observé qu'il s'en produit également dans les solutions de borate et de phosphate de soude, d'alun ammoniacal, de sulfate de fer, de sulfate de zinc. La plupart de ces dépôts cristallins sont transparents tant qu'ils sont baignés par la liqueur et deviennent progressivement blancs et opaques aussitôt que la solution sursaturée se prend en masse. Ce phénomène curieux n'a pas reçu jusqu'ici d'explication ; on peut, je pense, s'en rendre compte de la manière suivante : l'accroissement d'un cristal se fait par couches superposées qui le plus souvent emprisonnent une certaine quantité d'eau mère, visible lorsqu'on brise un cristal d'une certaine dimension ; dans le cas actuel, les cristaux se développent au sein de la solution sursaturée, et lorsque celle-ci se prend en masse, la solidification se propage entre les couches superposées de l'hydrate transparent ; il en résulte un effet analogue à celui que présente la glace qui, transparente en fragments d'une certaine dimension, devient blanche et opaque quand elle a été broyée.

4° Ces substances sont des hydrates auxquels la chaleur peut enlever l'eau de cristallisation ; il en résulte qu'ils perdent la propriété de déterminer la solidification de leur propre solution quand ils ont été portés à une température suffisante pour les déshydrater.

La diversité de ces composés, qui appartiennent aux genres

de sels les plus variés de la chimie, me fait espérer que je pourrai en augmenter le nombre. Je poursuis en ce moment ces recherches, et j'aurais attendu qu'elles fussent plus complètes pour en indiquer les résultats, si l'on n'avait objecté à mes expériences sur le sulfate de soude des observations faites sur les autres dissolutions sursaturées.

Les faits nouveaux consignés dans cette communication me paraissent confirmer pleinement ceux que j'ai annoncés dans la précédente.

Comme application du procédé analytique que j'ai indiqué, j'ai continué l'examen des poussières de l'air. Les dépôts recueillis dans les localités les plus diverses (les laboratoires de chimie exceptés) ont été soumis à l'action de quelques-unes des substances énumérées ci-dessus. Tous, comme je l'ai dit déjà, ont fait cristalliser le sulfate de soude. Aucun jusqu'ici n'a eu d'action sur l'acétate, le borate et l'hyposulfite de soude, ni sur le carbonate et le phosphate de soude. Ces substances, quoique efflorescentes, ne se rencontrent donc qu'accidentellement dans l'atmosphère. La solution d'azotate d'ammoniaque, au contraire, a cristallisé dans tous les cas. L'existence de l'azotate d'ammoniaque dans l'air est du reste bien connue. La diffusion de cette substance, qui paraît plus répandue que le sulfate de soude, et peut-être sa volatilité, rendent assez difficile la préparation de la dissolution sursaturée. Elle présente, du reste, quelques particularités curieuses que j'aurai l'honneur de communiquer à l'Académie quand j'aurai complété cette étude.

Sur une combinaison d'acides cyanhydrique et iodhydrique.

Par M. A. GAUTIER.

En étudiant l'action de l'hydrogène phosphoré gazeux sur l'iodure de cyanogène dans le but d'obtenir la phosphocyanamine, nous avons observé, en même temps que la formation d'acides cyanhydrique et iodhydrique, la production d'un corps exempt de phosphore, et que nous présumâmes devoir être le résultat de l'union des deux acides précédents. C'est ce qu'a confirmé l'expérience directe.

Cette combinaison s'obtient, soit en faisant arriver à la fois dans un ballon préalablement rempli d'acide iodhydrique sec un courant d'acide cyanhydrique anhydre, soit en faisant passer dans cet acide maintenu à 0 degré le gaz acide iodhydrique bien desséché. Les deux corps se combinent avec la plus grande facilité, et il se précipite un composé blanc qui jaunit ensuite légèrement.

Le lavage de ce corps à l'éther anhydre lui a enlevé l'excédant d'acide cyanhydrique et un peu d'iode mis en liberté; il est alors pur, et on peut le dessécher dans le vide sec ou le faire cristalliser dans l'alcool par évaporation lente sous une cloche à air bien exempte d'humidité.

C'est un corps solide en poudre blanche amorphe jaunissant légèrement à l'air, ou en cristaux aiguillés transparents, sans odeur, très-hygrométrique, se dissolvant dans l'eau et l'alcool aqueux, mais en s'y altérant très-rapidement. Chauffé à 50 ou 60 degrés en solution dans l'alcool, le corps se dédouble partiellement en acide cyanhydrique et iodhydrique.

Il est infusible; porté à 200 degrés environ, il se détruit avec une sorte d'explosion en dégageant son iode et laissant du charbon.

Nos analyses nous font lui donner la composition $\text{CH}^3 \text{AzI}$. Voici les résultats :

| Théorie. | | Expérience. | |
|----------------------------|-------|-------------|-------|
| $\text{CH}^3 \text{AzI}$. | | | |
| C. | 7,70 | C. | 7,41 |
| H. | 1,30 | H. | 1,43 |
| Az. | 9,03 | Az. | 8,91 |
| I. | 81,93 | I. | 82,50 |
| <hr/> | | <hr/> | |
| 99,96 | | 100,25 | |

On voit que notre composé résulte de l'union de volumes égaux d'acides iodhydrique et cyanhydrique.

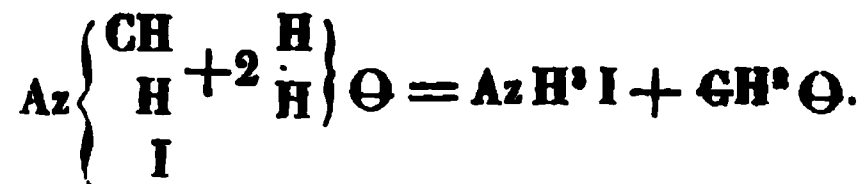
Nous pensons devoir attribuer à ce corps la formule ration-

nelle Az $\left\{ \begin{array}{l} \text{GH}''' \\ \text{H} \\ \text{I} \end{array} \right.$ C'est l'iodure d'ammonium Az $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}^3 \\ \text{H} \\ \text{I} \end{array} \right.$ dans lequel

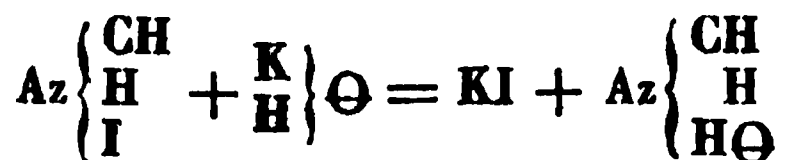
le radical triatomique GH remplace H^3 .

Dans ce composé les propriétés du cyanogène ont complète-

ment disparu. En présence de l'eau ou de la potasse aqueuse, la réaction suivante a lieu :



Si l'on verse dans la dissolution alcoolique refroidie du composé une solution de potasse caustique dans l'alcool absolu, on n'observe ni dégagement d'ammoniaque, ni production de cyanure ; il se précipite immédiatement de l'iodure de potassium, et la réaction paraît se passer d'après l'équation suivante :



Ce dernier composé jouit d'une altérabilité et d'une instabilité extrême.

Nous continuerons ces recherches : elles ont été faites au laboratoire de M. le professeur Wurtz.

Sur la cause qui fait vieillir les vins.

Par M. A. BÉCHAMP.

Dans mes leçons sur la fermentation vineuse, j'ai écrit ce qui suit : « Tous les éléments que contient le vin : l'acide succinique, « l'acide acétique, l'acide phosphorique, dans certains vins l'a- « cide tartrique, l'acide œnanthique et les autres acides gras, « la glycérine, les alcools, les éthers, les matières extrac- « tives, etc., peuvent encore réagir les uns sur les autres.... De « l'action lente des acides sur les alcools naîtront de nouveaux « éthers différents de ceux que j'ai montrés; les alcools, l'alcool « ordinaire, l'amylique s'oxyderont en partie plus ou moins « complètement et formeront des aldéhydes odorantes. Plus « tard, dans les bouteilles, ces actions se continueront encore, « et à la longue le vin finira par acquérir tout son prix; son « bouquet achèvera de se développer. »

On dit que « cette opinion sur la nature du vin et sur les changements progressifs de ses propriétés était tout à fait erro-

més. » Je ne le crois pas, et je suis de plus en plus convaincu par l'expérience que cette opinion est la vraie.

Dans l'intérêt de notre agriculture, je me crois forcé de faire connaître dès aujourd'hui des résultats que je croyais pouvoir ne publier que plus tard, lorsque j'aurais achevé de développer mes idées sur la cause des phénomènes que l'on appelle *fermentation*. Je suis convaincu que l'on pousse les producteurs du vin dans une fausse voie.

Par le passage cité, on voit que j'attribuais un rôle à l'oxygène dans la formation du vin avant sa mise en bouteilles. Les produits d'oxydation qui existent dans le vin démontraient que cette intervention était effective; mais l'oxygène n'est pas l'unique cause des changements qui surviennent dans le vin conservé en tonneaux en y vieillissant, elle n'est certainement pas prépondérante dans le vin en bouteille et cacheté, si tant est qu'elle existe.

En premier lieu, on peut poser en principe que si l'on mettait l'oxygène ou l'air purs en présence, et séparément, avec chacun des principes immédiats du vin, aucun de ces termes ne serait transformé. Il faut une cause pour déterminer l'action de l'oxygène libre quand elle a lieu, que cette cause soit physique ou vivante. On ne conçoit donc pas que l'oxygène agisse par lui-même sur le mélange qui contient tous ces principes. Ce serait là un effet sans cause, plus difficile à concevoir que l'action réciproque des acides et des alcools, la naissance des éthers et, par suite, la formation des matières insolubles dans un milieu qui varie sans cesse.

J'ai cherché pourquoi un vin jeune mis filtré en bouteilles ne vieillissait point, conservait bien plus longtemps les qualités d'un vin nouveau. Mais, pour me faire comprendre, je me vois forcé de rappeler les résultats d'anciennes expériences, en partie consignées dans mes leçons, en partie inédites.

En second lieu, j'ai démontré que dans la fermentation vineuse, comme dans la fermentation alcoolique du sucre de canne par la levûre pure, naissaient, à l'abri absolu de l'air, à la fois de l'acide acétique et de l'éther acétique, ou d'autres éthers à odeur de fruits. Je ne rappellerai pas que si l'un de ces faits a été contesté, il n'a pas été démontré faux. De l'acide acé-

tiques et des éthers se forment donc dans les liqueurs fermentées sans le concours de l'oxygène; par quelle cause? nous le verrons. J'affirme comme une vérité démontrée que plusieurs ferments peuvent former de l'alcool et de l'acide acétique, non-seulement avec le sucre, mais avec des matériaux qui n'en contiennent pas une trace et qui n'en peuvent pas former; bien plus, j'affirme que l'alcool et l'acide acétique sont les termes les plus constants des fermentations accomplies sous l'influence des ferments organisés les plus divers. Sauf M. Dumas, plusieurs chimistes ont vu les fermentations de cet ordre sous un faux jour et d'un point de vue étroit. Du moment que l'on démontre que ces phénomènes sont des actes de nutrition, tout mystère disparaît.

En troisième lieu, le même ferment organisé peut, avec la même matière fermentescible, produire des résultats différents, selon que l'on fait varier certaines conditions de milieu, de température, etc. Tout le monde sait que le produit d'une fermentation alcoolique ordinaire, avec les proportions classiques de sucre, d'eau et de levûre, est une liqueur peu agréable au goût et souvent à l'odorat. J'ai fait voir que le moût filtré et décoloré ne produisait plus qu'un vin sans cachet. On croyait que la levûre ne pouvait pas faire fermenter le sucre de canne lorsque celui-ci était à l'état de dissolution sirupeuse. C'était une erreur.

Le 22 juillet 1864, j'ai mis en contact 800 grammes de sucre, 900 grammes d'eau et 100 grammes de levûre lavée très-pure. La fermentation s'est lentement établie, glutosique d'abord par la zymase, alcoolique ensuite, avec dégagement d'acide carbonique très-pur. Pendant toute la durée de l'expérience, le contact de l'air a été évité avec soin; le dégagement de gaz n'a cessé que vers le milieu du mois de juillet de cette année. On a mis fin à l'expérience le 16 août dernier. J'ai l'honneur d'adresser à l'Académie deux flacons qui contiennent, l'un le produit filtré, l'autre le mélange contenant encore la levûre. Comme il est facile de le constater, la couleur du produit est d'un jaune particulier qui rappelle celle des vins de liqueur. Son odeur est agréable, sa saveur est sucrée; elle est alcoolique et rappelle en quelque chose celle des vins muscats de Lunel ou de Frontignan. Le sucre est loin d'y être totalement

transformé, mais sa richesse alcoolique dépasse 15 pour 100 en volume et il contient de l'acide acétique. La levûre est intacte; chaque granule a conservé sa forme, il y en a même qui paraissent nouvellement nés; on n'y aperçoit, même sous les plus forts grossissements, aucun ferment étranger. Je donnerai plus tard l'analyse complète du produit de ces sortes de fermentations; pour le moment, il suffit de faire constater que, à l'abri de l'air, la levûre de bière et le sucre de canne, dans des conditions particulières, peuvent donner des produits différents de la fermentation alcoolique normale.

Il n'est plus difficile de comprendre maintenant que des ferments différents de la levûre puissent, tout en déterminant la fermentation alcoolique, communiquer au produit des qualités particulières dues à la formation de composés chimiques particuliers ou à l'exagération de certains autres qui sont normaux d'ailleurs.

Dans les leçons que j'ai faites cet hiver sur ce sujet, j'ai insisté sur le fait que la fermentation vineuse n'est pas déterminée par un ferment unique. J'ai essayé de démontrer que le développement des qualités du vin, bouquet, saveur, etc., étaient des faits dépendant surtout de la nature du ferment organisé et de la nature variable du milieu. J'admettais également que le développement des mêmes qualités dans le vin fait était dû à l'action lente qu'exercent des organismes particuliers. Je savais que dans le Midi, pour communiquer certaines propriétés aux vins, on les soumettait à l'action d'une certaine température artificielle qui ne devait pas dépasser un certain degré, ou bien qu'on les exposait en tonneaux aux ardeurs d'un soleil méridional. Comme il me paraît impossible d'admettre que les réactions chimiques qui produisent des changements si remarquables pussent s'accomplir dans les principes du vin sans l'intervention d'un agent, centre d'action chimique, j'ai fait des recherches pour connaître la nature de cet agent.

La cause qui fait vieillir les vins est une fermentation provoquée par des organismes qui succèdent au ferment alcoolique proprement dit.

J'ai examiné plusieurs vins vieux de très-bonne qualité qui sont en bouteilles depuis plusieurs années et des vins pré-

parés par moi-même avec soin depuis un ou deux ans. Dans tous, bien qu'ils fussent excellents, dans le vin de Saint-Georges mis en bouteilles depuis 1857, dans du bordeaux vieux, dans du vin d'Aramon ou d'Alicante (plant du Languedoc), dans le Rancio (vin du Roussillon décoloré vieux), dans les vins blancs de Terret-Bourret, de Sauterne, dans le vin mousseux de Limoux, on trouve dans le dépôt, aussi bien dans celui qui adhère que dans celui qui n'est pas adhérent, des productions organisées. Je n'ai pas rencontré une seule exception; seulement il faut de l'attention pour les apercevoir, il fallait être guidé par une théorie pour les chercher et les découvrir. Dans les vins rouges, ce sont de très-petits êtres très-mobiles, des granulations qui se meuvent avec agilité et des productions qui ne sont pas plus grandes que les plus petites Bactéries qui ne sont visibles qu'à un très-fort grossissement (objectif 7, ocul. 1, de Nachet). On n'y découvre ni trace de mycélium, ni trace de globules ressemblant de près ou de loin aux ferments de la vinification. Dans les vins blancs que j'ai examinés, on voit aussi ces petits êtres mobiles en même temps que des corps filiformes mobiles comme des Bactéries et des granules ayant la forme des plus petits ferments de la fermentation vineuse. J'ai l'honneur d'envoyer à l'Académie un échantillon du dépôt recueilli au fond et sur les parois d'une bouteille de vin de Saint-Georges et un autre échantillon du dépôt adhérent et non adhérent d'une bouteille de vin Rancio. Il sera facile de vérifier le fait que je viens de signaler.

Un vin peut donc contenir des productions organisées et ne pas tourner, ne pas se gâter, et, quelque paradoxal que cela paraisse, on peut dire :

Un vin vieillit et s'améliore par une influence analogue à celle qui peut le gâter.

Telles sont les causes qui déterminent la fixation de l'oxygène sur les matériaux du vin lorsqu'il est en tonneau, le font vieillir lorsqu'il est en bouteilles, et occasionnent si rapidement certaines transformations lorsqu'on y applique une température ne devant pas dépasser celle qui permet à ces êtres de vivre, mais qui exagère leur fonction.

Tout le secret de l'art de faire vieillir les vins et de les empê-

cher de se gâter sera donc, dans l'avenir, de favoriser la production des organismes bienfaisants.

Production de plantules amylières dans les cellules végétales pendant la putréfaction. Chlorophylle cristallisée.

Par M. TRÉCUL.

Depuis Needham et Spallanzani, l'hétérogénie a presque toujours préoccupé les naturalistes divisés en deux camps; et le débat a naturellement porté sur l'origine des germes. On prétendait d'une part, avec Spallanzani, que ces germes viennent de l'atmosphère; et d'autre part, avec Needham, qu'ils sont formés pendant les expériences aux dépens des matières organiques employées. D'un côté, il fallait donc montrer les germes dans l'air; de l'autre côté, on était dans l'obligation de les exposer en voie de formation dans les matières organiques. Le problème paraissait insoluble. Cependant les expériences que j'ai eu l'honneur de présenter à l'Académie le 24 juillet en donnant la solution. Elles font assister en quelque sorte à la naissance des germes et au développement des plantules qui en résultent. On observe, en effet, des colonnes de latex à tous les degrés de modification. On voit ce latex se coaguler en réunissant ses globules en masses plus ou moins considérables, ou en colonnes presque homogènes. Alors ce latex coagulé peut prendre des aspects divers. Très-fréquemment il redevient finement granuleux, et les granules sont souvent beaucoup plus fins que ne l'étaient les globules du latex à l'état normal (*Apocynum cannabinum*, *Antonia salicifolia*, etc.). Ces corpuscules sont ordinairement jaunis par l'iode, mais quelquefois ils sont colorés en violet par l'iode seul, ou par l'iode et l'acide sulfurique, comme je l'ai dit. Dans beaucoup de laticifères, ces granulations sont mêlées à d'autres plus volumineuses, elliptiques, plus rares et assez régulièrement espacées. Ces dernières, parfois déjà teintées de violet par l'iode s'allongent en petits cylindres ou en fuseaux. Dans certains vaisseaux, la plus grande partie du latex a disparu; il ne reste que des grains globuleux ou bien ellipsoïdes comme ceux dont

je viens de parler, espacés et suspendus dans un liquide limpide. Quand ils sont globuleux, ils sont généralement improductifs ; quand ils sont elliptiques, ils produisent par une de leurs extrémités une tigelle cylindrique ou graduellement atténuée, qui leur communique l'aspect de têtards. Ordinairement cette tigelle ou queue se colore en violet par l'iode, tandis que le germe ou bulbe reste incolore.

Ces diverses modifications ne s'accomplissent pas sur toute la colonne du latex coagulé. Tantôt la surface de celle-ci est seule transformée ; tantôt elle l'est complètement sur de grandes longueurs, mais il en reste çà et là des parties non changées, qui occupent tout le diamètre du vaisseau, et attestent qu'aucun germe n'a pu venir de l'extérieur.

Depuis ma communication du 24 juillet, j'ai renouvelé mes expériences sur des plantes appartenant à des familles diverses (*Apocynum cannabinum*, *Amsapia salicifolia*, *Periploca græca*, *Asclepias Cornuti*, *Metaplexis chinensis*, *Euphorbia Characias* (1) *Ficus Carica*, *Lactuca altissima*, etc.).

Toutes ces plantes m'ont donné des résultats analogues, mais toutes cependant ne sont pas également favorables. Le *Ficus Carica* a été l'une des plus intéressantes, car, outre les modifications du latex, la moelle d'un rameau de l'année m'a montré la génération de nos plantules amylières dans l'intérieur de ces cellules fermées de toutes parts. Ces cellules présentaient trois états avant l'apparition des plantules. Les unes contenaient encore des matières azotées jaunissant par l'iode ; les autres ne renfermaient plus qu'un liquide parfaitement homogène ; d'autres enfin, avaient une grosse bulle de gaz au centre de ce liquide. Ce n'est que dans les deux derniers cas que s'est effectuée la production des plantules amylières. Dans un tronçon de rameau de ce Figuier, les plantules avaient la forme de têtards, dont la

(1) L'*Euphorbia Characias* demande une mention spéciale à cause des bâtons amylières que renferme naturellement son latex. Ces bâtons amylières ne sauraient être confondus avec nos plantules. Leurs dimensions les distinguent nettement. Les premiers ont de 0^{mm},02 à 0^{mm},025 de longueur sur 0^{mm},005 de largeur, tandis que les secondes n'ont que de 0^{mm},005 à 0,007 de longueur.

partie renflée se colorait elle-même en violet presque noir par l'iode. Dans les autres tronçons, toutes les cellules médullaires génératrices contenaient des plantules cylindroïdes ou un peu atténuées vers une extrémité. L'iode leur communiquait la plus belle teinte violette.

L'apparition de nos petits végétaux dans les cellules fermées, occupant leur siège naturel au milieu de la moelle, éloigne toute idée de l'introduction de germes venus du dehors.

Le même phénomène s'est reproduit dans des fibres du liber déjà notablement épaissies de l'*Asclepias Cornuti* et du *Metaplexis chinensis*. Il s'y forma des germes elliptiques qui s'allongèrent aussi en petits cylindres ou prirent la forme de têtards.

La naissance de plantules amylières à l'intérieur des cellules est donc hors de doute (j'en conserve des préparations). Mais si la substance renfermée dans les utricules peut se transformer ainsi, il est probable que la matière extérieure des cellules peut jouir aussi de la même propriété. C'est en effet ce qui a lieu. Voici les circonstances dans lesquelles se présente la formation externe des plantules. Le plus fréquemment elle n'apparaît que dans les méats intercellulaires. S'ils sont étroits, on y aperçoit une, deux, trois ou un petit nombre de rangées de corpuscules amylières; s'ils sont plus larges, les plantules peuvent les tapisser et simuler une colonne continue. Beaucoup plus rarement les plantules se développent sur toutes les faces de la cellule. Quant elles sont très-espacées, on peut suivre leur évolution. Dans l'*Asclepias Cornuti* et dans le *Lactuca altissima*, je les ai vues commencer par une éminence linéaire qui simule un tout petit pli de la strate externe de la paroi cellulaire. Vers la partie moyenne de cette éminence, il naît un corpuscule elliptique. Celui-ci s'allonge par un bout; puis la plantule devient libre par une extrémité, ordinairement par celle qui est formée par le corpuscule initial, tandis que par l'autre extrémité elle reste encore engagée dans l'éminence linéaire primitive, qui se prolonge sur la cellule bien au delà de notre plantule. Quand au contraire, ces petits végétaux naissent en série, l'éminence linéaire de la surface de la cellule est bien plus longue; elle se renfle çà et là, produit un corps elliptique

dans chaque renflement, d'où il résulte autant de petites plantes amylacées.

Ces végétaux extra-cellulaires ont deux formes principales, celles de têtards et celle de fuseaux. L'extrémité initiale (le germe, la bulbe), qu'elle soit aiguë comme dans les fuseaux, ou renflée en tête globuleuse ou elliptique, ne se colore le plus souvent pas sous l'influence de l'iode.

De tous les faits qui précèdent, il résulte que *la matière organique contenue dans certaines cellules peut se transformer, pendant la putréfaction, en corps vivants de nature très-différente de l'espèce génératrice.*

Voici, de cette proposition, une dernière preuve encore plus frappante que les autres. Il existe dans l'écorce du *Sambucus nigra*, et dans les plantes de familles diverses (Solanées, Crasulacées), des utricules qui sont pleines de petits tétraèdres à côtés un peu inégaux (1). Ces utricules sont isolées ou groupées. Elles forment souvent des séries longitudinales reliées les unes aux autres; et, comme les membranes des cellules constituant les utricules sont souvent résorbées, on a des lacunes communiquant entre elles. Ce sont les tétraèdres renfermés dans ces lacunes qui se changent en plantules amylofères (ceci ne veut pas dire qu'il ne puisse y en avoir d'une autre origine dans cette plante). Lors de mes observations en 1860, j'avais reconnu que des corpuscules colorables en violet par l'iode remplacent fréquemment les tétraèdres après la putréfaction, mais je ne vis pas à cette époque la transition des uns aux autres. Je fus plus heureux cette année: j'ai vu les tétraèdres s'allonger par un de leurs angles, et passer graduellement à nos singulières plantules en produisant une tigelle cylindrique. Dans ce cas le tétraèdre, arrondi ou encore anguleux, représente le bulbe. Le tétraèdre peut même s'effacer complètement, et ne laisser après lui qu'une plantule fusiforme ou cylindrique.

Voilà donc un exemple qui, à cause de la forme originel-

(1) Cette qualification de *tétraèdre* n'est qu'approximative. Ces cristaux paraissent le plus ordinairement n'avoir que quatre côtés inégaux, peut-être parce qu'on les voit incomplètement. Ils appartiennent, selon toute probabilité, à un autre système.

lement tétraédrique de la matière transformée, ne laisse rien à désirer pour la rigueur des conclusions.

Nomenclature.—Malgré la variété des formes de ces petits végétaux, ou plutôt à cause de cette variété même, puisque l'on passe d'une forme à l'autre par toutes les gradations ; en raison aussi de l'amidon qu'ils contiennent, et pour rappeler la ressemblance des formes cylindroïques avec les Bactéries, je crois utile de les réunir sous le nom d'*Amylobacter*. Si on voulait les diviser d'après les formes les plus disparates, on pourrait établir trois sous-genres : 1° l'*Urocephalum*, qui comprendrait les formes en têtard ; 2° l'*Amylobacter* vrai, auquel seraient attribuées les formes cylindrées ; 3° le *Clostridium*, qui renfermerait les formes en fuseau.

Pour terminer, je signalerai un fait de transformation qui intéresse également le chimiste et le botaniste. En étudiant le *Lactuca altissima*, je séparai de l'écorce, par la macération, des lames de cellules qui contenaient d'élégantes aiguilles cristallines du plus beau vert. Elles étaient diversement groupées. Les unes formaient des touffes globuloïdes ou hémisphériques ; les autres, portées sur des pédicelles grêles, imitaient des aigrettes très-dilatées au sommet. D'autres touffes globuleuses offraient deux zones bien distinctes : l'une centrale était formée de cristaux courts et pressés ; l'autre externe était composée d'aiguilles plus rares et plus longues. Certaines de ces aiguilles étaient un peu renflées au milieu. Ayant mis de l'alcool sur ma préparation, tout disparut. D'autres lames cellulaires semblables ayant été placées dans l'éther, toute trace de mes cristaux s'effaça de même. Ayant alors examiné d'autres lames de ces cellules, j'en trouvai qui renfermaient à la fois des houppes vertes et des grains de chlorophylle. Beaucoup de ces grains commençaient à changer de figure. Ils devenaient un peu anguleux, puis il en sortait des pointes qui s'allongeaient progressivement ; enfin, d'autres présentaient des aiguilles plus longues avec toutes les dispositions que je viens de décrire. Il me parut certain que j'avais sous les yeux de la chlorophylle cristallisée.

Sur l'iodure de potassium;

Par M. PAYEN.

La médecine contemporaine fait souvent usage, avec succès de l'iodure de potassium.

Dans ces derniers temps, l'attention de l'Académie fut appelée sur l'emploi de ce composé pour combattre les affections saturnines, application qui intéresse un grand nombre de travailleurs, notamment les cérusiers et les peintres.

Les applications du même iodure à l'ozonométrie ont, de leur côté, pour but principal de fournir à l'hygiène des notions utiles.

En écoutant plusieurs importantes communications sur ce sujet, il m'a paru utile d'examiner l'iodure de potassium des diverses origines, dont disposent nos savants praticiens, afin de savoir si ces produits ont une constance de composition telle, qu'elle puisse donner le maximum de valeur aux observations médicales.

A cet égard, la base fondamentale sur laquelle repose une médecine progressive, qui de nos jours prend un caractère de plus en plus scientifique, m'a semblé nettement caractérisée dans l'écrit de M. Chevreul sur l'histoire de la médecine, publiée à l'occasion d'une lecture de M. Cl. Bernard relative aux propriétés organoleptiques spéciales des six alcaloïdes de l'opium.

Après des essais nombreux entrepris sur les produits considérés comme purs, parmi ceux qui sont livrés habituellement, sous le nom d'iodure de potassium, à l'industrie, aux laboratoires et aux usages médicaux, je suis parvenu, soit à l'aide des réactions usitées en pareil cas, soit au moyen de réactions nouvelles, à reconnaître que tous les produits chimiques ou pharmaceutiques de cette espèce que j'ai pu me procurer offrent une alcalinité notable due à des proportions variables entre 2, 5 et 6 centièmes de carbonate de potasse (1), que presque tous aussi contiennent de l'iode en excès.

(1) Ces proportions ont été déterminées par la saturation avec la liqueur normale d'acide sulfurique.

A l'occasion de ces recherches expérimentales, j'ai obtenu en outre certains caractères des iodure et bromure de potassium qui ne se sont pas retrouvés dans les chlorures alcalins.

Les solutions saturées à la température de 22 à 24 degrés, soit d'iodure, soit de bromure de potassium, neutres ou légèrement alcalines ou acides, mises en contact avec la fécule amy-lacée à 4 équivalents d'eau, agissent sur elle à froid de manière à faire prendre à chacun de ses grains un volume 25 à 30 fois plus grand si le volume total du liquide le permet. Rien de semblable n'a lieu avec le chlorure de potassium ni avec le chlorure de sodium. Je me propose de décrire plus particulièrement aujourd'hui les phénomènes qui se passent à l'égard de l'iodure de potassium, soit tel qu'il se trouve dans le commerce des produits chimiques et de la pharmacie.

On peut facilement épurer l'iodure commercial en saturant la potasse par l'acide iodhydrique, puis éliminant par l'acide sulfhydrique, l'ébullition, le repos et la filtration, l'iode qui s'y trouve très-généralement en excès.

La solution évaporée donne, par le refroidissement, des cristaux qui, égouttés, lavés et séchés, ne renferment plus de substances étrangères (1).

Le composé cristallin ainsi préparé, pur et parfaitement neutre, agit sur la fécule avec une énergie telle, que 1 gramme de celle-ci délayé à froid dans 25 centimètres cubes d'une solution aqueuse saturée d'iodure à la température de 22 degrés se prend bientôt en une masse consistante, translucide, incolore.

La même réaction observée sous le microscope, en augmentant la proportion du liquide, montre chacun des granules féculents se gonflant au point d'occuper un volume 30 fois plus grand : toutes les couches internes concentriques et d'inégale cohésion sont dissoutes ; il ne reste, outre des traces de substances étrangères, que la pellicule externe tellement amincie par suite de son extension considérable, que pour la discerner il faut amoindrir beaucoup la lumière qui la traverse. Si l'on

(1) Du moins n'ai-je trouvé dans l'iodure de potassium, chez les principaux fabricants de produits chimiques, ni chlorures ni iodates qui eussent exigé une épuration spéciale.

étend d'eau (10 fois son volume) la masse translucide de la fécule gonflée (par 25 centimètres cubes de solution pour 1 gramme), le liquide versé sur un filtre ne le traverse qu'avec une extrême lenteur, et cependant la solution limpide n'est nullement visqueuse, car elle peut passer rapidement au travers d'un deuxième filtre. Cette solution contient presque la totalité de la substance organique, dont une solution d'iode accuse les fortes proportions par l'intensité de la coloration violette immédiatement produite.

C'est qu'effectivement il ne reste sur le filtre lavé que les pellicules énormément distendues qui obstruent ses pores, quoique presque impondérables. Elles sont d'ailleurs encore colorables en violet intense par l'iode. Les solutions d'iodure de potassium déterminent un gonflement de la fécule moindre et moins prompt à mesure qu'elles sont plus étendues d'eau : un volume de la solution saturée à la température de 22 à 24 degrés, étendu de 3 volumes d'eau, laisse la plupart des grains intacts ou légèrement gonflés, cette solution s'étant introduite en faible quantité par le *hile*, quelques grains seulement se montrent fortement gonflés. A $3\frac{1}{2}$ volumes d'eau et au delà, pour 1 volume de la solution, le liquide n'exerce plus d'action sensible sur les grains de fécule.

L'iodure de potassium pur en solution saturée est demeuré incolore en vase clos, non-seulement à la lumière diffuse durant plus de quinze jours, mais encore après avoir été exposé pendant deux heures aux rayons solaires. Il en a été de même de la fécule gonflée par 16 et jusqu'à 25 fois son volume de cette solution d'iodure épurée. Dans les mêmes circonstances, la solution d'iodure de potassium ioduré est colorée en jaune, et le magma translucide produit par elle sur la fécule se colore en violet. A l'abri de toute lumière, cet iodure de potassium alcalin, ioduré, ne manifeste en général aucune coloration jaune.

L'expérience suivante fut faite en vue de répéter, dans des conditions un peu différentes, les essais précédents et de vérifier une théorie récemment proposée de la décoloration de l'iodure d'amidon par la chaleur et du retour de cette coloration par le refroidissement. 8 centimètres cubes de solution d'iodure de

potassium pur mélangés avec 5 décigrammes de fécule, dans un flacon rempli au quart de sa capacité et clos, ont formé un magma consistant, translucide, qui s'est conservé incolore à la lumière diffuse pendant huit jours. On a ajouté 32 centimètres cubes d'eau, puis agité fortement jusqu'à division complète. Le liquide, ayant alors été étendu de 12 fois son volume d'eau, contenait $\frac{1}{1040}$ de matière organique. Une partie de la solution obtenue limpide par la filtration lente prit avec l'iode en excès une coloration violette intense; soumise alors à une vive ébullition qui fit sortir du tube un tiers du liquide décoloré par cette température, le tube fut instantanément fermé sans y laisser rentrer l'air; plongeant alors l'extrémité inférieure du tube dans l'eau froide, on vit la coloration violette reparaitre en ce point, puis se propager à mesure du refroidissement. Les mêmes phénomènes eurent lieu en chauffant et en refroidissant de même le tube clos une deuxième fois; mais la teinte était sensiblement affaiblie, sans doute par la déperdition de l'iode partiellement transformé en acide iodhydrique. On voit qu'à deux reprises il a pu rester dans le liquide décoloré, après l'ébullition, assez d'iode pour produire l'effet de teinture par le refroidissement, tandis qu'entre cette portion colorée et la superficie le liquide non encore assez refroidi restait incolore ou légèrement jaunâtre. Ainsi donc la disparition de la couleur violette par la chaleur est due à la dilatation des groupes de particules que leur contraction par le froid fait teindre de nouveau.

Il y a donc lieu de rectifier à cet égard ce qui a été dit récemment, que la disparition de la couleur serait uniquement due au dégagement de l'iode et que le retour de la coloration devait être attribué à la rentrée de l'iode momentanément porté à la superficie du liquide (1).

Toutes les réactions précitées ont également lieu lorsqu'on emploie pour ces expériences les produits livrés soit comme réactifs, soit comme médicaments; toutefois alors des différences

(1) Des phénomènes semblables se produisent lorsqu'on chauffe et que l'on refroidit de même localement une solution filtrée contenant 5 millièmes de fécule et en opérant dans un tube ouvert.

notables peuvent caractériser ces produits plus ou moins impurs en général.

Si, par exemple, on opère sur l'iodure de potassium très-légèrement alcalin et contenant des traces d'iode en excès, la masse translucide des grains de fécule gonflés pourra demeurer incolore pendant une ou deux heures ou même une ou deux journées, puis elle se colorera en violet, plus vite à l'air qu'en vase clos, à la lumière que dans l'obscurité; la coloration commençant toujours à la superficie, ce phénomène m'a semblé pouvoir dépendre principalement de l'action de l'acide carbonique de l'air qui, transformant peu à peu le carbonate de potasse en sesqui et bi-carbonate, laisserait l'iode en excès plus libre de réagir sur la fécule amylacée. D'ailleurs on pouvait supposer que la lumière avait aussi exercé une influence sur l'espèce de dissociation entre l'iode en excès et l'iodure de potassium.

Trois séries d'expériences comparatives furent instituées en vue d'élucider ces questions : on fit passer, dans la solution saturée de l'iodure très-légèrement alcalin et ioduré qui ne colorait pas directement la fécule, un courant ménagé de gaz acide carbonique pendant quatre heures : la solution prit graduellement une teinte jaunâtre signalant la présence de l'iode mis en liberté. En effet, cette solution produisit immédiatement alors par son contact avec la fécule, outre le gonflement des grains, une coloration violette. La même expérience, répétée sur l'iodure de potassium, ne manifesta ni la teinte jaune de la solution, ni la coloration immédiate de la fécule gonflée.

Un courant d'air atmosphérique produisit en cinq heures la coloration jaune de la solution saturée de l'iodure de potassium légèrement alcalin et ioduré, tandis que dans la même solution l'air, dépouillé d'acide carbonique, ne produisit pas cette coloration; dans le premier cas; on pouvait donc attribuer à l'acide carbonique l'effet observé.

Je me suis en outre proposé de constater l'influence que pourrait exercer, sur la séparation de l'iode, le concours des affinités de l'oxygène pour le potassium, de l'acide acétique pour la potasse, enfin de l'iode pour la substance féculente, en agissant soit sur l'iodure contenant un très-léger excès d'iode, soit

même sur l'iodure épuré. Les expériences ont paru justifier l'hypothèse qui les avait fait entreprendre; elles ont donné un moyen simple, très-sensible, de distinguer à l'instant le composé pur de l'iodure de potassium faiblement ioduré. Dans ce dernier cas, en versant dans la solution d'iodure un très-léger excès d'acide acétique, on observa une teinte jaunâtre, et toujours alors, en mélangeant avec la solution 4 ou 5 pour 100 de son poids de fécule amylacée, on vit apparaître dans toute la masse une coloration violette plus ou moins foncée.

En opérant de la même manière sur la solution saturée d'iodure de potassium pur, il n'y eut pas de coloration jaunâtre au moment où fut versé le très-léger excès d'acide acétique, puis, lorsqu'on ajouta la fécule, celle-ci, bientôt gonflée, produisit un magma translucide et incolore.

Dans le tube aussitôt bouché, dont les 0,3 seulement avaient été remplis, on aperçut, après quelques instants, d'abord sur les parois du tube où adhéraient une couche mince du mélange, puis au niveau du liquide alors pris en masse, une coloration violette qui devint plus intense et se propagea peu à peu parallèlement à la superficie. Toute la portion située au-dessous de cette couche supérieure (dont l'épaisseur manifestée par sa coloration violette s'accrut graduellement), conservait sa blancheur et sa translucidité primitives jusqu'au moment où, au bout d'un temps plus ou moins long suivant son épaisseur, la coloration de la masse supérieure, pénétrant toujours plus avant, arrivait au fond du tube (1).

(1) Dans cette curieuse expérience, il m'a semblé que l'iodure employé était complètement exempt d'iode en excès: l'influence de l'oxygène de l'air paraissait évidente. Afin d'essayer de m'en assurer directement et de constater que la triple influence supposée étaient nécessaire pour que l'iodure de potassium pur cédât de l'iode à la fécule, j'ai répété l'expérience dans le gaz azote, et alors à peine des traces de coloration violette apparurent. La présence de l'oxygène paraissait donc indispensable, et dans ce dernier cas la coloration avait lieu même dans l'obscurité.

Toutefois, je n'oserais encore me prononcer sur la théorie très-délicate de cette réaction complexe qui d'ailleurs offre parfois des variations à étudier.

Conclusions.

1° L'iodure de potassium des différentes origines, livré comme réactif ou comme médicament, contient en général du carbonate de potasse et de l'iode en excès.

2° L'iodure de potassium, soit pur, soit légèrement alcalin et ioduré en solution aqueuse saturée, peut gonfler les grains de la fécule au point d'accroître de 25 à 30 fois leur volume, dissolvant la substance interne et donnant à la couche externe une énorme extension.

3° Le bromure de potassium produit des effets semblables.

4° Les chlorures alcalins ne donnent lieu ni au gonflement de la fécule ni à la dissolution de la substance amylacée.

5° La solution aqueuse saturée d'iodure de potassium, étendue de $3\frac{1}{2}$ volumes d'eau et au delà, est inerte à froid sur la fécule.

6° L'acide carbonique met partiellement en liberté l'iode de l'iodure de potassium légèrement alcalin et ioduré.

7° L'air atmosphérique peut produire un effet analogue : son action cesse s'il est dépouillé d'acide carbonique.

8° L'iodure de potassium pur en solution saturée, dans un vase diaphane clos, reste très-longtemps incolore à la lumière diffuse et plus de deux heures au soleil. La fécule gonflée à froid par 16 à 25 fois son volume de cette dissolution reste incolore dans ces deux circonstances.

9° Dans les mêmes conditions, la solution d'iodure de potassium ioduré légèrement alcalin est coloré en jaune : son empois translucide se teint en violet.

10° On reconnaît immédiatement des traces d'iode en excès dans l'iodure de potassium, à l'aide d'un très-léger excès d'acide acétique qui produit une teinte jaune dans la solution et de 2 à 5 centièmes de fécule amylacée, celle-ci manifestant aussitôt la coloration violette. Si l'iodure était pur, la solution resterait incolore, puis toute la masse des granules gonflés ne prendrait pas immédiatement une coloration violette.

11° La propriété remarquable des bromure et iodure de potassium offre un moyen de plus de caractériser les granules amylacés dans les tissus végétaux.

12° Le gonflement des couches concentriques de la fécule et leur dissolution presque intégrale par le bromure et l'iodure de potassium qui sont inertes sur la cellulose; l'action du réactif de Schweitzer, qui dissout à l'instant la cellulose pure, tandis qu'il maintient, par son excès même et durant plusieurs années, les granules féculents gonflés, occupant environ 20 fois leur volume primitif, unis à l'oxyde de cuivre mais non dissous; enfin le gonflement à froid de la fécule et sa dissolution à chaud dans la solution de chlorure de zinc, observés par M. Béchamp, tous ces faits concourent à démontrer que la cellulose et l'amidon doués d'une composition identique et de plusieurs propriétés différentes, sont isomères; qu'ainsi on ne peut admettre, avec M. Nageli, que les grains de fécule soient composés de cellulose et de granulose, ni, à plus forte raison, qu'il s'y trouve, conformément aux vues du même savant, six principes immédiats distincts.

Sans doute il y a dans chaque grain de fécule des couches superposées, douées de propriétés spéciales qui se manifestent surtout au contact de l'iode et peuvent y faire admettre deux substances différentes; mais, comme plusieurs moyens de désagrégation ramènent l'identité des effets de l'iode, que la diastase neutre ainsi que divers acides transforment simultanément ou successivement les deux parties en dextrine et en glucose, il semble permis de considérer toute la masse des grains amylacés comme formée d'un seul principe immédiat en couches concentriques qui offrent des différences notables dans leurs degrés multiples de cohésion.

Les faits nouveaux, ainsi que les faits antérieurs, prouvent que, sauf des traces de substances étrangères, chaque grain de la fécule épurée présente des couches concentriques douées d'une cohésion graduellement moindre pour chacune d'elles, comme pour toute la masse du grain, de l'extérieur à l'intérieur ou de la périphérie au centre.

13° Je crois avoir démontré qu'en présence d'un excès d'iode les phénomènes de décoloration et de coloration alternatives de l'iodure d'amidon, par la chaleur et le refroidissement, tiennent à un écartement des particules amylacées, puis à une contraction qui fait apparaître le phénomène de teinture de

ces particules groupées, et non à la volatilisation et au retour de l'iode.

14° En ce qui touche l'iodure de potassium destiné à la thérapeutique, il est désirable que ce composé soit administré à l'état pur; que si, dans certains cas, le médecin voulait prescrire l'iodure de potassium ioduré, on devrait y ajouter l'iode en proportions dosées exactement et suivant la prescription : on aurait alors un deuxième médicament susceptible d'offrir plusieurs variétés.

15° L'analogie remarquable que présente, dans le phénomène du gonflement des granules amylacés, le bromure avec l'iodure de potassium me semblerait de nature à provoquer de nouvelles expériences physiologiques comparatives sur ce bromure qui, dans cette réaction et de même que l'iodure, diffère entièrement des chlorures alcalins.

Note sur les étamages et la poterie d'étain.

Par M. J. JEANNEL.

Une instruction ministérielle du 11 juin 1864 prescrit, dans les hôpitaux militaires, l'étamage à l'étain pur et une vérification de la qualité du métal à chaque renouvellement des ustensiles, afin d'éviter tout alliage de plomb.

La fréquence des étamages, dit l'auteur, rendrait cette sorte d'expertise laborieuse s'il fallait exécuter chaque fois une analyse quantitative rigoureuse.

Heureusement les termes absolus de l'ordonnance ci-dessus mentionnés, quant à la pureté de l'étain à employer, simplifient la question. En effet, puisqu'on exige de l'étain pur, il suffit, pour que l'étamage doive être rejeté, de démontrer la présence du plomb, sans qu'il soit nécessaire d'en rechercher les proportions dans l'alliage.

Voici le procédé très-simple proposé par M. Jeannel pour constater la présence ou l'absence du plomb : Il suffit de traiter 5 décigrammes du métal divisé en rognures par un excès d'acide azotique étendu d'un tiers de son poids d'eau, et de faire

bouillir jusqu'à dissolution complète, puis d'ajouter à la liqueur filtrée un cristal d'iodure de potassium. Si le liquide contient seulement $\frac{1}{10000}$ de plomb, il se formera un précipité jaune très-apparent qui ne disparaîtra pas par un excès d'ammoniaque.

Action de l'acide acétique anhydre sur la cellulose, l'amidon, les sucres, la mannite et ses congénères, les glucosides et certaines matières colorantes végétales.

Par M. P. SCHUTZENBERGER.

La note que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie des Sciences a pour but de consigner les premiers résultats d'un travail étendu qui fera l'objet d'un Mémoire subséquent.

Les remarquables et importantes recherches de M. Berthelot ont démontré que les sucres et leurs congénères fonctionnent comme des alcools polyatomiques d'un ordre élevé et sont susceptibles, comme la glycérine, de former de véritables éthers composés.

La méthode au moyen de laquelle cet éminent chimiste obtient les dérivés étherés des sucres et de leurs congénères consiste à chauffer ces corps avec un acide hydraté, à des températures qui varient avec la stabilité des corps mis en présence. Ce procédé a l'avantage d'être général, mais, outre qu'il exige beaucoup de temps (40 à 50 heures), il ne fournit dans certains cas que des quantités trop minimes de produits dérivés pour qu'on ait pu les analyser, encore moins les étudier d'une manière approfondie.

Dans le cas particulier des éthers acétiques dérivés des sucres, de la cellulose, etc., j'ai obtenu des résultats beaucoup plus avantageux, au point de vue du rendement et de la rapidité d'action, en remplaçant l'acide acétique cristallisable par l'*anhydride*. Le phénomène d'éthérification est terminé en quelques minutes; il est complet; enfin il n'exige pas, le plus souvent, une température dépassant le point d'ébullition de l'acide acétique anhydre.

La substance organique, généralement insoluble (sens propre du mot) dans l'anhydride bouillant, commence à se corroder dès qu'on atteint 138 à 140 degrés. Le phénomène une fois commencé continue de lui-même et est accompagné d'une vive ébullition, sans le concours subséquent d'une chaleur artificielle. Les seuls produits engendrés sont : 1° de l'acide acétique hydraté; 2° un dérivé acétique soluble dans l'acide acétique hydraté, soluble ou insoluble dans l'eau, suivant la nature de la substance employée. Dans le dernier cas, il suffit de verser dans l'eau le sirop épais qui reste lorsque l'action est complète, ce qui n'exige que quelques minutes. Le précipité est lavé à l'eau. Dans le premier cas, on étend d'eau, on décolore au besoin par du noir animal lavé, et on évapore à sec dans le vide au-dessus de la chaux.

Dans ces conditions :

L'amidon ou la fécule ont donné deux composés acétiques incolores et solides; l'un insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'acide acétique; l'autre soluble dans l'eau et l'alcool, de saveur amère. Tous deux se saponifient facilement avec la potasse et fournissent de la dextrine et un acétate. Le dérivé soluble contient plus d'acétyle que l'autre.

La cellulose n'est attaquée qu'à 160 degrés par l'anhydride acétique. Elle s'y dissout avec production d'un sirop épais et d'acide acétique hydraté. La *cellulose acétique* est solide, blanche, amorphe, insoluble dans l'eau et l'alcool, soluble dans l'acide acétique hydraté; la potasse bouillante la décompose rapidement avec régénération de cellulose.

Le sucre de canne, la glucose, la lactose, la mannite, la dulcité donnent, dans ces conditions, des dérivés solubles dans l'eau, solides ou très-visqueux, de saveur amère. Ils diffèrent probablement des composés liquides formés par M. Berthelot par une proportion moindre d'acide combiné. L'analyse et l'étude approfondie de ces produits seront données plus tard, et serviront de complément aux belles recherches de M. Berthelot.

L'acide acétique anhydre réagit dans le même sens sur les glucosides naturels tels que le tannin, la salicine, l'amygdaline, etc., et sur beaucoup de matières colorantes végétales (brésiline, hématine, chrysorhamnine, etc.).

Au moyen de ces éthers acétiques dont la préparation à fortes proportions est aisée, j'arriverai probablement à obtenir d'autres éthers dont la synthèse n'a pas encore été réalisée.

Chauffés avec de l'ammoniaque caustique, ils fournissent facilement des produits azotés précipitables par le tannin et qui se rapprochent de ceux que M. P. Thenard et moi avons obtenus en soumettant les substances hydrocarbonées à l'action de l'ammoniaque à 140 degrés.

Sur la préparation et quelques propriétés de l'acide pyrogallique.

Par MM. VICTOR DE LUYNES et G. ESPÉRANDIEU.

L'acide pyrogallique, étudié d'abord par Berzélius et Bräconnot, a été en 1834 l'objet des remarquables recherches de M. Pelouze qui, en décrivant ses principales propriétés, fit connaître en même temps les lois qui président à sa formation.

Grâce aux travaux de MM. Chevreul, Regnault, Liebig, l'acide pyrogallique a reçu de nombreuses et utiles applications. Son emploi dans les laboratoires pour l'analyse de l'air, le rôle qu'il joue dans le développement des épreuves photographiques, enfin l'usage qu'on en fait dans la teinture des cheveux justifient suffisamment la place importante qu'il occupe parmi les produits chimiques.

Au point de vue de ses propriétés et de sa constitution, l'acide pyrogallique est également digne de tout l'intérêt du théoricien. Nous avons entrepris ces recherches pour découvrir sa véritable nature chimique; bien que notre travail ne soit pas encore terminé, nous croyons que les premiers résultats que nous avons obtenus méritent d'être présentés à l'Académie.

Le premier point qui a attiré notre attention est la préparation de l'acide pyrogallique. D'après M. Pelouze, l'acide gallique chauffé au bain d'huile vers 210 degrés dans une cornue se dédouble complètement en acide carbonique et en acide pyrogallique :



Il ne reste rien dans la cornue, ou du moins qu'un résidu à peine pondérable,

D'après cette équation, 100 parties d'acide gallique sec doivent donner 74,1 d'acide pyrogallique. Or, les procédés actuellement en usage ne donnent guère en acide pyrogallique que 25 pour cent du poids de l'acide gallique employé. On est donc bien loin du rendement théorique.

M. Dumas a souvent insisté dans ses leçons sur la nécessité qu'il y avait à peser les corps sur lesquels on opère et à peser ensuite les produits de décomposition, afin de se rendre compte des écarts qui existent entre l'expérience et la théorie.

Or le dédoublement de l'acide gallique en acide pyrogallique et en acide carbonique n'est pas douteux ; par conséquent sa préparation actuelle doit être défectueuse.

Cependant cette préparation a appelé l'attention de chimistes éminents. En 1843, M. Stenhouse indiqua le moyen généralement adopté de sublimer l'acide dans des cônes en carton ; en 1847, M. Liebig a obtenu un rendement de 31 à 32 pour 100 en mélangeant l'acide gallique avec le double de son poids de pierre ponce, en introduisant le tout dans une cornue chauffée au bain d'huile et en opérant la sublimation dans un courant d'acide carbonique.

Si la pratique conduit à des résultats aussi éloignés de ceux qu'indique la théorie, cela tient à ce que les substances comme l'acide pyrogallique, l'orcine et tous les composés analogues, bien que volatils sans décomposition à certaines températures, se décomposent à ces mêmes températures lorsqu'ils y sont exposés pendant un temps trop long. Ce qui rend la distillation de ces substances impossible sous la pression ordinaire est donc une affaire de temps et par suite de masse ; à plus forte raison la destruction de la matière est-elle plus complète, lorsque sa distillation doit être précédée d'une décomposition chimique, comme cela a lieu pendant la préparation de l'acide pyrogallique.

Guidés par ces considérations, nous avons cherché à dédoubler d'abord complètement l'acide gallique en acide carbonique et en acide pyrogallique en le soumettant à l'action des bases et de l'eau en vase clos, comme l'un de nous l'avait fait pour la

de 1,618, est ordinairement coloré en rouge par des écailles de fer spéculaire. Les couches de carnallite, plus épaisses vers le toit, sont séparées par des bancs de sel gemme et de kiésérite; on peut prendre les chiffres suivants pour la composition de cette région :

| | |
|--|----|
| Carnallite. | 55 |
| Sel marin. | 25 |
| Kiésérite. | 16 |
| Chlorure de magnésium hydraté. | 4 |

Le gouvernement prussien fut conduit par l'insuffisance de ses salines à ouvrir une mine de sel gemme à Stassfurt. L'extraction du sel commença en 1857, mais ce ne fut qu'en 1859 que l'on reconnut toute la valeur de la couche supérieure de *kalisalz*, qui fut exploitée aussitôt. En 1858, le gouvernement d'Anhalt avait commencé le creusement d'un puits destiné à l'extraction du sel nécessaire aux besoins du duché. L'exploitation du *kalisalz*, qui date de la fin de 1862, a pris un grand développement. Il y a donc à Stassfurt deux mines où l'on exploite le sel gemme et le *kalisalz*.

Les sels sont abattus à la poudre et débités au pic. Le *kalisalz* subit un triage dans la mine, mais on ne le débarrasse pas entièrement du sel marin et de la kiésérite, et les sels bruts livrés au commerce ne contiennent que 66 pour 100 en moyenne de carnallite, soit 16 à 17 p. 100 de chlorure de potassium. Le sel gemme et le *kalisalz* sont vendus soit en morceaux, soit après avoir subi la préparation mécanique de la trituration dans des moulins ayant la forme des moulins à café ordinaires.

L'extraction journalière, en 1864, était au puits de Prusse, de 500,000 kilogrammes, dont 300,000 de *kalisalz*, et au puits d'Anhalt de 300,000 kilogrammes de *kalisalz*. En Prusse, l'extraction pourrait être portée à 1,000,000 de kilogrammes avec les machines actuelles, et en Anhalt, à 800,000 kilogrammes.

Les quantités considérables de *kalisalz* extraites jusqu'ici des deux mines, à l'exception de quelques milliers de kilogrammes, ont été livrées aux fabriques qui en retirent le chlorure de potassium.

On prépare aujourd'hui à Stassfurt, dans douze fabriques, avec le kalisalz, le chlorure de potassium, le sulfate et le carbonate de potasse.

La fabrication du chlorure de potassium repose sur la propriété que possède la carnallite, de se former seulement dans des dissolutions contenant un excès de chlorure de magnésium; aussi si l'on dissout la carnallite dans l'eau chaude, et qu'on laisse refroidir, le sel double ne cristallise pas, le chlorure de magnésium plus soluble reste en dissolution, et une partie du chlorure de potassium se dépose; il reste à traiter les eaux mères pour retirer ce qu'elles contiennent encore de chlorure de potassium.

La composition moyenne du kalisalz est représentée par les chiffres suivants :

| | |
|--------------------------------|----|
| Chlorure de potassium. | 16 |
| — de sodium. | 25 |
| — de magnésium. | 20 |
| Sulfate de magnésie. | 10 |
| Impuretés et eau. | 29 |

La dissolution des matières premières se fait dans de grandes cuves en fonte; un tuyau placé à la partie inférieure amène de la vapeur à 120°, qui chauffe le mélange; un arbre en fer armé de couteaux et mis en mouvement par la machine à vapeur produit un brassage continu qui facilite la dissolution. Le résidu de la dissolution, composé de la plus grande partie du sulfate de magnésie et de chlorure de sodium, est retiré à la drague et entassé autour des fabriques; il retient encore 3 p. 100 de son poids de chlorure de potassium.

La dissolution marquant 32° B. est entièrement saturée de chlorure de potassium et de chlorure de magnésium, et contient, en outre, du chlorure de sodium et un peu de sulfate de magnésie. Elle se rend par un système particulier de tuyaux dans des cristalliseurs en tôle ou en fonte de formes diverses, où se déposent, par le refroidissement, des cristaux de chlorure de potassium, mélangé de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium; on a remarqué que les cristaux recueillis sur le fond des cristalliseurs n'ont pas la même composition que ceux

des parois; les premiers contiennent 60 p. 100 seulement de chlorure de potassium, et les derniers 70 p. 100. Les sels ainsi obtenus sont amenés à une teneur de 80 p. 100 par des lavages à l'eau pure, dans des caisses étroites en tôle terminées par un filtre grossier; on laisse tremper les sels pendant une heure, puis on débouche l'orifice, et les eaux provenant de l'égouttage sont dirigées dans la citerne des eaux à évaporer.

Les eaux mères de la cristallisation, pesant de 26 à 28° B., sont concentrées et amenées à 36° B.; pendant l'évaporation, le chlorure de sodium se dépose, tandis que le chlorure de magnésium et le chlorure de potassium restent en dissolution. Le premier de ces sels se trouvant en excès, on obtient, par le refroidissement, de la carnallite artificielle que l'on traite de la même manière que le kalisalz.

La concentration des eaux mères se fait dans des chaudières chauffées par le feu direct ou par la vapeur.

Le sel déposé pendant la concentration renferme environ 65 p. 100 de chlorure de sodium, 80 p. 100 de sulfate double de potasse et de magnésie, et de 3 à 6 pour 100 de chlorure de potassium. Ce sel lavé sur des filtres formés par une toile reposant sur un châssis en bois, ne retient finalement que 2 p. 100 de chlorure de potassium et les eaux provenant du lavage sont employées à la dissolution du kalisalz.

Les eaux concentrées sont décantées dans des cristallisoirs où l'on recueille de beaux cristaux de carnallite artificielle de laquelle on retire encore du chlorure de potassium possédant une teneur de 85 à 90 p. 100.

Les sels sont séchés dans des fours à réverbère; puis ils sont concassés à la pelle et passés au crible.

La composition moyenne des produits fabriqués dans l'usine de M. Douglas est la suivante :

| | |
|--------------------------------|-------|
| Chlorure de potassium. | 82,00 |
| — de sodium | 15,80 |
| Sulfate de potasse. | 0,50 |
| — de magnésie. | 0,50 |
| Eau. | 1,20 |

De tous ces corps, le sulfate de magnésie est le plus nuisible dans les usages industriels du chlorure de potassium.

Le rendement en chlorure de potassium à 80 p. 100, condition de vente au commerce, est le $\frac{1}{7}$ du poids du kalisalz; c'est une perte considérable qui sera certainement réduite par les progrès de l'industrie.

On pratique à Stassfurt un autre procédé pour l'extraction du chlorure de potassium, mais il semble inférieur à celui que nous venons de décrire d'une manière sommaire.

L'emploi de l'acide sulfurique pour la préparation du sulfate de potasse avec le chlorure de potassium donne des produits d'un prix de revient trop élevé; les industriels ont dû chercher à utiliser l'acide sulfurique contenu dans la kiesérite du gisement salin. On obtient ainsi du sulfate de potasse en opérant la double décomposition du chlorure de potassium et de la kiesérite.

La transformation du sulfate de potasse en carbonate par un procédé analogue au procédé Leblanc a été essayée à Stassfurt, mais elle a été jusqu'ici peu importante.

Enfin, on fabrique à Stassfurt du salpêtre par la double décomposition du chlorure de potassium et de l'azotate de soude du Chili. (*Bulletin de la Société chimique.*)

P.

Lumière de magnésium.

La lumière du magnésium, dont on a tant parlé dans ces derniers temps, est devenue indispensable aux photographes lorsqu'il s'agit de reproduire des meubles, des tableaux, etc., qui ne peuvent pas être transportés en un endroit éclairé, ou d'obtenir le portrait d'un malade qui ne peut pas être déplacé, ou la représentation fidèle des intérieurs de mines, de grottes, etc. — Dans tous ces cas, il suffit, d'après M. Brotters, de brûler environ 1^{re},25 de fil de magnésium pour obtenir un négatif parfait. Ici, ce n'est pas le *temps* d'exposition qu'on considère, c'est la quantité de lumière produite dans un temps donné, c'est le *poids* du magnésium consommé. — Ce qui est plus intéressant, peut-être, c'est que M. Grant vient de comparer entre elles la lumière du magnésium et celle de la lampe oxyhydrogène. La première,

comparée photométriquement et photographiquement à la seconde, s'est montrée de beaucoup supérieure. La lumière de la lampe oxyhydrogène, qui a été démontrée être une lumière phosphorescente et bien moins chaude que la flamme de magnésium, paraît jaune-orangé à côté de cette dernière. La lumière du magnésium est donc la plus intense et la plus active qui soit encore connue.

Emploi du pétrole à la vulcanisation du caoutchouc.

Ce procédé nouveau est dû à M. Humphrey. Il repose sur la propriété que possède le pétrole de dissoudre le chlorure de soufre, comme le fait le sulfure de carbone. Il est nécessaire pour cela que le pétrole soit bien déshydraté, car le chlorure de soufre est immédiatement décomposé au contact de l'eau. Pour obtenir ce résultat, on verse le pétrole du commerce dans un vase pourvu d'un agitateur, et on y ajoute 10 pour 100 d'acide sulfurique concentré. On soumet le mélange à une agitation prolongée et énergique, puis on laisse déposer l'acide; on décante alors le pétrole dans un récipient bien sec et on y ajoute 200 à 250 grammes de chaux caustique en poudre par hectolitre de pétrole, avec une petite quantité de peroxyde de manganèse. On distille et l'on obtient de la sorte le dissolvant convenable à la vulcanisation du caoutchouc. Ce liquide préparé en grand, doit être plus économique que le sulfure de carbone.

Nous ne croyons pas, observe le *Chimiste*, qu'il y ait économie à employer l'*huile de pétrole* au lieu du *sulfure de carbone*, dont le prix est devenu bien bas par suite de la fabrication considérable qu'on en fait dans certaines usines; mais nous pensons qu'au point de vue de la santé des ouvriers et de la facilité du travail, il y a grand avantage dans l'innovation proposée.

Pourquoi la liqueur d'absinthe, à dose égale et au même degré de concentration alcoolique que l'eau-de-vie, a-t-elle sur l'économie des effets plus prononcés ?

Par M. G. PÉCHOLIER.

J'ai lu dans les *Comptes rendus* le débat qui s'est engagé entre M. Deschamps (d'Avallon) et M. Ém. Decaisne sur l'innocuité ou les dangers de la liqueur d'absinthe. Je viens chercher à éclairer ce débat par des recherches et des réflexions qui me sont personnelles.

Plusieurs longues investigations que j'ai faites depuis cinq ou six ans chez des fabricants d'absinthe m'ont démontré, comme à M. Deschamps (d'Avallon), que l'absinthe ne contient, en dehors de l'alcool, *aucune substance nuisible*. Les divers sucres de plantes et les diverses essences que les fabricants d'absinthe font entrer dans leur liqueur sont, dans les proportions où ils les emploient, complètement inoffensifs, et cependant la plupart des buveurs soutiennent, en invoquant leur expérience personnelle, ce que M. Ém. Decaisne a affirmé, savoir : « que l'absinthe, à dose égale et au même degré de concentration alcoolique que l'eau-de-vie, a des effets plus prononcés sur l'économie et qu'elle produit l'ivresse beaucoup plus rapidement. »

Voici quelle est, à mon avis, la principale raison de la puissance de l'absinthe à déterminer l'ivresse. C'est qu'étant prise comme moyen apéritif, elle est buë d'ordinaire avant le repas, c'est-à-dire quand l'estomac est vide ou à peu près vide. Son absorption est par là rendue beaucoup plus prompte. Or une dose d'alcool qui passe rapidement et presque tout à la fois dans le torrent circulatoire fera beaucoup plus d'effet qu'une même dose qui est absorbée peu à peu, de manière qu'une partie soit déjà détruite et éliminée, tandis qu'une autre partie n'a pas encore pénétré dans les secondes voies. Tout le monde ne sait-il pas qu'une certaine quantité de vin buë le matin à jeun porte plus à la tête que cette même quantité buë pendant le

repas? Ce qui confirme notre dire, c'est que si l'ivresse par l'absinthe est prompte, la cessation de cette ivresse est très-prompte aussi, à moins que le buveur n'en ingère de nouvelles doses. Tout l'alcool ingurgité agit en même temps; aussi l'action est-elle puissante, mais fugace.

Donc *l'énergie des effets de la liqueur d'absinthe ne tient pas à sa composition, mais à la manière dont elle est consommée.*

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL

*De la séance de la Société de pharmacie de Paris,
du 4 octobre 1865.*

Présidence de M. ROBINET.

La correspondance imprimée comprend:

1° Le *Pharmaceutical journal*; 2° Le bulletin *Chimist and Druggist*; 3° Plusieurs brochures envoyées de Madrid, savoir: *Informe presentado al colegio de farmacéuticos de Madrid*; Biographie de *Agustin Yañez y Girona*, par le D^r Quintin Chiarlone; Discours préliminaire sur cette biographie par M. Joaquin Olmedilla y Puig; 4° la Revue pharmaceutique de Buenos-Ayres; 5° l'*Invention*, journal mensuel; 6° l'*Art médical*, publié à Bruxelles; 7° Société centrale de médecine du département du Nord, circulaire; 8° Notice sur divers produits envoyés aux expositions de Toulouse et de Bordeaux, par M. Lecomte, pharmacien à Issoudun, membre correspondant de la Société; 9° Epître badine, brochure en vers par le même auteur; 10° De l'ancienneté de l'homme dans les environs de Toul, par M. Husson, pharmacien; 11° l'Art dentaire, par M. Préterre; 12° Bulletin de la Société de Pharmacie de Bruxelles, deux numéros; 13° Bulletin de la Société de médecine d'Angers, année 1864; 14° Journal de chimie médicale, septembre 1865; 15° Journal de pharmacie et de chimie, août et septembre; 16° Revue d'hydrologie médicale, trois numéros; 17° Gazette médicale d'Orient, mois d'août.

M. Robinet rend compte de la mission qui lui a été confiée

par la Société d'assister au neuvième congrès des Sociétés de pharmaciens de France. Ce congrès a eu lieu à Rennes : MM. Robinet et Gobley ont bien voulu y représenter la Société de Pharmacie de Paris. Nos collègues ont reçu l'accueil le plus flatteur, et M. Robinet a été chargé de présider le congrès ; les actes du congrès seront publiés dans la forme habituelle par le secrétaire général de la réunion ; M. Robinet constate néanmoins, dès à présent, que la plus parfaite entente a eu lieu dans le congrès relativement aux idées émises en diverses circonstances par la Société de Pharmacie de Paris.

Pendant la réunion du congrès à Rennes, un pharmacien distingué de Russie, M. le Dr Bjorklemd, s'est présenté chargé officiellement de convoquer par toute l'Europe des représentants de la pharmacie pour chaque nation à l'effet de réunir un congrès international de pharmaciens à Brunswig. Dans l'impossibilité de convoquer les membres de la Société de pharmacie à cette époque de vacances où tant de membres sont absents de Paris, le bureau a cru pouvoir prendre sur lui de faire représenter la Société par son président, et M. Robinet a bien voulu accepter cette mission. MM. Guibourt et Georgino se sont officieusement joints à lui.

M. Robinet se propose de présenter à la Société un compte rendu détaillé de sa mission ; mais dès à présent, il remercie publiquement ses collègues de toutes les nations représentées au Congrès pour la bienveillance toute particulière avec laquelle ils ont honoré en lui la France, qu'il représentait, sans oublier dans leurs sympathies affectueuses et personnelles MM. Guibourt et Georgino.

M. Baudrimont expose à la Société qu'ayant eu occasion de séjourner pendant ses vacances au bord de la mer, il lui a paru intéressant de rechercher si l'air contenu dans les capsules du fucus vesiculosus et d'une autre plante de la même espèce, dont le nom ne lui semble pas encore parfaitement déterminé, avait la même composition que l'air libre, ou s'il se rapprochait plutôt de l'air en dissolution dans l'eau. Or ses analyses lui ont démontré que cet air ne contenait pas trace d'acide carbonique et qu'il renfermait 27 1/2 p. 100 d'oxygène ; lorsque les plantes ont été retirées de l'eau après trois jours, l'air contenu dans les

vésicules ne représente plus que 16 6/10 p. 100 d'oxygène, et au bout de 18 jours, 15 p. 100 en volume; l'air contenu dans la plante au moment de sa submersion représente donc un terme moyen sous le rapport de l'oxygène entre l'air libre et celui qui est ordinairement en dissolution dans l'eau.

M. Baudrimont entre ensuite dans quelques considérations sur les causes qui seraient de nature à expliquer cette différence.

M. Bussy présente au nom de M. Grandval de Rheims un mémoire sur la préparation des extraits dans le vide par un procédé propre à l'auteur du mémoire.

La Société procède à la nomination d'un membre résident. M. Roucher, pharmacien en chef à l'hôpital militaire du Gros-Caillou, est nommé à l'unanimité.

M. Duroziet fait, en son nom et en celui de M. Deschamps, un rapport sur les archives de la Société. Il résulte de ce rapport que, l'état des pièces composant les archives ayant été dressé contradictoirement avec M. Reveil avant la mort de ce regretté collègue, cet état peut servir de point de départ à la reconstitution du dépôt des archives, et qu'il est à souhaiter que la Société nomme au plus tôt un de ses membres qui veuille bien se charger de la surveillance de ses archives.

La séance est levée à trois heures et quart.

CHRONIQUE.

Nous venons d'apprendre la mort, à l'âge de soixante et un ans, du savant zoologiste Lereboullet. Doyen de la Faculté des sciences de Strasbourg, où il professait la zoologie et la physiologie, il était en même temps directeur du beau musée d'histoire naturelle de cette ville. Il est l'auteur de magnifiques travaux, dont plusieurs ont été couronnés par l'Académie des sciences.

Sa mort, arrivée le 6 octobre dernier, est une grande perte pour la science.

Lereboullet est regretté non-seulement comme savant, mais encore comme homme. Il sera difficilement remplacé.

J. N.

Liste par ordre de mérite des pharmaciens élèves nommés à l'école du service de santé militaire de Strasbourg, par décision ministérielle du 20 octobre 1865.

Elèves ayant 8 inscriptions: MM. Brulé et Amsler.

Elèves ayant 4 inscriptions: MM. Husson et Zeller.

Elèves sans inscriptions: MM. Burcker, Danguy, Ferrier, Lacour, Moissonnier, Moullade, Vidal (Paul), Renier, Chambard, Lebon, Malgras, Barillé, Morel, Thénevin, Debraye, Vidau Balland, David, Garnier, Letellier, Signoud, Vidal (Etienne), Frirac, Dourpay, Camus.

BIBLIOGRAPHIE.

Traité d'analyse chimique qualitative, par M. FRÉSNÉIUS traduit de l'allemand par M. FORTHOMME. 1 vol. in-12. Paris, 1866.

« On éprouve une joie bien réelle lorsque le public accueille favorablement un travail que l'on a entrepris avec plaisir et amour et auquel on a donné consciencieusement tous ses soins. » C'est à peu près par ces termes que débute la préface qui précède la septième édition de l'ouvrage qui nous occupe et dont la onzième vient de paraître en français.

Ce que M. Frésenius dit de la septième édition, à plus forte raison peut-il le dire de la onzième, car il est rare qu'un ouvrage d'analyse se soit soutenu avec autant de succès pendant plus de vingt ans.

Une seule traduction française a paru durant ce laps de temps : c'est celle de la première édition publiée par M. Sacc. Elle est depuis longtemps épuisée. La nouvelle traduction aura le succès de son aînée; elle est d'ailleurs faite de main de

maître par un savant qui s'y connaît et qu'on a pu juger par la traduction du *Traité d'analyse par liqueurs titrées* de M. Mohr.

Ce qui justifie le succès du *Traité* de M. Frésenius, c'est avant tout le soin qu'il met à tenir son ouvrage au courant du progrès. On ne sera donc pas surpris d'y voir exposé et appliqué la méthode d'analyse spectrale de MM. Bunsen et Kirchhoff ainsi que d'autres procédés récemment introduits dans la science.

Qu'au milieu du grand nombre de faits qui sont accumulés dans cet ouvrage il y ait quelques lacunes, cela ne doit pas surprendre. Mais tout en faisant la part des circonstances, on nous permettra de signaler quelques omissions qui nous paraissent regrettables ainsi que quelques méprises qui, après tout, ne sont peut-être dues qu'à des fautes d'impression.

Nous en voyons un exemple dans ce qui est dit à la page 144 sur l'iodure de thallium : « à peine soluble dans l'eau et un peu moins *insoluble* dans l'iodure de potassium. » C'est moins *soluble* qu'il faut dire. (*Comptes rendus de l'Acad. des Scienc.*, t. LVIII, p. 132.)

A la page 214, en note au bas de la page, tout en admettant que dans la recherche du fluor, les lames de verre, trop altérables, peuvent occasionner des erreurs, l'auteur recommande l'emploi des verres de Bohême qui sortent intacts de l'épreuve quand il n'y a pas de fluor en présence. L'auteur l'a directement constaté; mais on n'est pas toujours sûr d'avoir du verre de Bohême, et l'on sait à l'avance que dans le doute, l'élève ne se résignera pas facilement à faire chaque fois un essai à blanc. Il est donc à craindre que les nombreuses causes d'erreur signalées ci-dessus, t. XXXI, p. 334, ne soient que bien imparfaitement conjurées par l'emploi du verre de Bohême. On a pu voir ici même qu'on les écarte complètement en remplaçant systématiquement la lame de verre par une lame de quartz et ne se servant, bien entendu, que d'acide sulfurique exempt de fluor.

Au nombre des omissions, on remarque l'absence de l'excellent procédé au moyen duquel M. Chancel sépare l'acide phosphorique et la chaux (ce journal, t. XXXVII, p. 261); de plus, on est surpris de rencontrer parmi les corps simples, des ma-

tières qui, comme l'erbium et le terbium, sont définitivement rayées de la liste des substances élémentaires.

Ceux qui connaissent l'attitude des bromo-thallates alcalins à l'égard des sels de bismuth et la facilité avec laquelle ce réactif permet de distinguer, sinon même de séparer, ce métal d'avec le plomb (plus haut, p. 218), verront avec regret, les bromo-thallates alcalins passés sous silence surtout quand on sait qu'ils sont également d'une haute utilité pour reconnaître la présence du bicarbonate de chaux dans une eau potable. (*Ibid.*, t. I, p. 28).

Mais n'insistons pas trop sur cette omission, probablement faite à dessein, le thallium n'étant pas encore d'un prix assez abordable pour pouvoir être couramment mis entre les mains des commençants. C'est peut-être aussi pour cela que M. Fré-sénus ne parle pas du tungstate de soude (ce journal, 4^e S. t. II, p. 183), si précieux pour séparer la chaux de la magnésie et réciproquement.

La part ainsi faite à la critique nous finirons comme nous avons commencé. La onzième édition dont il s'agit est digne de ses aînées : la traduction française est très-bien faite, nous la recommandons hautement à nos collègues, car elle est appelée à rendre de grands services à notre jeunesse studieuse.

J. NICKLÈS

De l'urine, des dépôts urinaires et des calculs, par M. LIONEL BEALE, professeur de physiologie et d'anatomie générale et pathologique au King's College à Londres, traduit par MM. OLLIVIER et BERGERON. — J.-B. Baillière et fils.

Rien ne prouve mieux l'utilité des sciences physiques appliquées à la médecine, que le livre dont nous annonçons la publication. C'est un savant médecin anglais, professeur de physiologie d'un grand hôpital de Londres, qui s'est chargé de donner cette démonstration. En effet, toutes les pages de cette œuvre originale attestent que le diagnostic d'un grand nombre d'affections repose sur l'analyse chimique de l'urine normale, de l'urine dans les maladies, des dépôts urinaires et des calculs. Aucun médecin instruit n'oserait plus aujourd'hui pronostiquer,

comme les charlatans d'une autre époque, la nature d'une maladie d'après quelques caractères physiques de l'urine.

Parmi les chapitres qui composent l'ouvrage de M. Beale, nous signalons particulièrement les suivants :

- 1° Examen et conservation des dépôts urinaires ;
- 2° Caractères généraux et composition de l'urine normale ;
- 3° Substances solubles de l'urine dans les maladies ;
- 4° Substances solubles qui n'existent pas normalement dans l'urine ;
- 5° Dépôts légers et floconneux ;
- 6° Dépôts denses et opaques ;
- 7° Composition et analyse des calculs.

M. Beale nous apprend qu'il a exécuté lui-même presque toutes les analyses qui sont rapportées dans son livre, qu'il a dessiné la plupart des figures et que ses élèves répétaient eux-mêmes toutes les expériences. Nous l'en félicitons sincèrement, et nous voudrions que cet exemple fût suivi en France. Mais on se tromperait étrangement si l'on pensait, comme les traducteurs de ce livre, « qu'il faut très-peu d'habitude et d'exercice pour qu'un médecin soit en état de bien analyser une urine. » La plupart de ces analyses exigent au contraire l'habitude du laboratoire et un savoir pratique que les médecins, en France, ne possèdent pas généralement. Une analyse chimique mal faite ne peut donner que des résultats erronés et des indications thérapeutiques sans valeur. Pour arriver au diagnostic des maladies il importe que le microscope et l'analyse ne laissent aucun doute sur la composition des urines et des dépôts urinaires.

P.

Notice biographique sur J. Th. SILBERMANN.

Si le savant dont il va être question n'a pas été un chimiste de profession, il n'a pas moins marqué dans la chimie par des inventions et des observations qui sont du domaine de cette science et surtout par les recherches thermochimiques qu'il a publiées de concert avec M. Favre, recherches devenues classiques et

honorées d'ailleurs de l'un des grands prix de l'Académie des sciences.

Né le 1^{er} décembre 1806, au Pont-d'Aspach (département du Haut-Rhin), Jean Thiébaud Silbermann est mort le 4 juillet 1865, au Conservatoire des arts et métiers, où il remplissait les fonctions de conservateur des collections.

Son père, qui était capitaine d'artillerie, l'engagea de bonne heure dans les études scientifiques et lui fit, plus tard, suivre les cours de la Faculté des sciences de Strasbourg; en même temps le jeune homme apprit le dessin et prit un goût prononcé pour les sciences physiques (1).

Ainsi disposé, il arrive à Paris et met pied à terre chez un célèbre constructeur d'instruments de physique, Jecker, rue de Bondy, qui l'admit, en qualité d'apprenti, dans ses ateliers de précision, où il put donner libre carrière à ses goûts pour les machines et les expériences.

Tout en travaillant à l'atelier, le jeune homme suivait les cours de la Faculté des sciences et ne tarda pas à se faire remarquer par le professeur de physique, M. Pouillet, suppléant de Gay-Lussac. M. Pouillet se l'attacha en qualité de préparateur de son cours au collège Bourbon et le fit coopérer aux travaux dont il s'occupait alors, et qui portaient sur l'électricité et sur la chaleur; en même temps il se fit assister de lui dans les leçons qu'il donnait aux princes de la famille d'Orléans.

En 1829, Silbermann quitte cette position qui lui procurait à peine de quoi vivre tout en lui prenant tous ses instants (car il avait aussi à faire toutes les planches du traité de physique auquel M. Pouillet travaillait alors), pour accepter une place dans les ponts et chaussées.

Il fut attaché aux travaux d'endiguement du Rhin et dressa, entre autres, la grande carte du cours du Rhin entre Bâle et Strasbourg, travail qui rend de grands services aux ingénieurs;

(1) Nous empruntons ces détails à une note que Silbermann a rédigée, à notre demande, il y a longtemps déjà, et à une époque où il lui restait encore bien des années à vivre. Ces notes paraîtront *in extenso* dans le prochain Bulletin de la Société d'histoire naturelle de Colmar.

géographes pour les opérations relatives à la carte de France. (*Bull. de la Société d'encour.* 2^e série, t. XII, p. 427.)

Mais la topographie et les constructions hydrauliques ne purent lui faire oublier les expériences de physique. Appelé par M. Pouillet, il revint à Paris, cette fois en qualité de préparateur de physique à la Faculté des sciences ainsi qu'au Conservatoire, cumulant, par conséquent, les deux services dont son maître cumulait les chaires.

Il conserva ces fonctions jusqu'en 1848, époque à laquelle il fut nommé conservateur des collections du Conservatoire des arts et métiers.

C'est durant cette période de treize ans, presque exclusivement consacrée à la préparation des cours et aux recherches particulières de son maître, que les goûts de Silbermann pour les sciences expérimentales et pour les arts de précision se traduisirent par des faits qui resteront dans la science. De l'aveu même de M. Pouillet, pendant qu'il travaillait aux recherches de ce dernier sur l'électricité, Silbermann a constaté, avant Jacoby, les premiers faits de galvanoplastie et la possibilité de l'appliquer à la reproduction des médailles; de même il reconnut (c'était en 1838) cette propriété des gaz de se condenser à la surface des lames de platine et nous verrons plus tard cette condensation des gaz par les corps solides, devenir l'objet des recherches thermo-chimiques qu'il a publiées de concert avec M. Favre. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXIX, p. 449.)

Serré par le cadre, nous ne ferons que mentionner les appareils qui, comme « le banc de Melloni, » le « banc de diffraction » et autres, facilitaient singulièrement l'enseignement de la physique et permettaient de faire la projection de certains phénomènes lumineux; le *sympiezomètre*, le *cathétomètre* perfectionné, enfin l'*héliostat*, un des beaux titres de Silbermann dont il porte le nom, le *focomètre* qui permet de déterminer rigoureusement le foyer des lentilles. Nous citerons encore les travaux sur la vitesse de la lumière et celle de l'électricité.

Puis il invente un pyromètre. (*Bull. de la Société d'encour.*, t. LII, p. 108), ensuite un dilatomètre, connu aussi sous le nom de pèse-alcool Silbermann. Ensuite il fait des recherches sur la dilatation linéaire des métaux et en applique le résultat à la

comparaison des mesures métriques (1). Enfin, quittant, vers la fin de ses jours, le domaine de l'invention qui était le sien, il se livre à des recherches approfondies sur la taille humaine et y trouve les origines de nos mesures de longueur.

Nous ne mentionnons que pour mémoire les recherches thermochimiques faites en commun avec M. Favre, sur l'importance desquelles il n'y a plus à insister ; les différents rapports qu'il a eu l'occasion de faire à la Société d'encouragement, enfin la part qu'il a prise à la confection des types de poids et mesures que les différents gouvernements ont demandés à la France (2).

Silbermann avait une habileté de main extraordinaire, il ne touchait pas un instrument sans l'améliorer ; avec les moyens les plus simples et les plus restreints, il savait improviser les appareils les plus délicats et justifiait à merveille ce portrait que Franklin a tracé du vrai physicien, qui doit savoir « scier avec une lime et limer avec une scie ». A cette aptitude si précieuse pour un expérimentateur, il unissait une grande facilité pour le dessin ainsi que pour la plastique, et savait admirablement combiner et faire aboutir une expérience.

Voilà, certes, des qualités et des titres qui, entre les mains de bien d'autres, eussent amplement suffi pour mener loin. On se demandera donc, non sans raison, comment il se fait que dans le milieu où il a, pendant près de quarante ans rendu des services exceptionnels, Silbermann n'ait pu arriver, au moins à une position qui lui permit de vivre sans trop de privations.

Cette question, nous la renvoyons aux personnes qui, ayant profité de ses services, étaient à même de lui rendre justice autrement que par des paroles ou des promesses.

Humble et modeste dans ses relations, ignorant l'art si utile de nos jours, d'exploiter les petits travers de l'homme en place et ne se plaisant pas dans les antichambres, Silbermann a pu, plus d'une fois, se voir distancé par des habiles qui savaient racheter par une grande souplesse, l'exiguité de leur bagage scientifique.

(1) *Americ. Journ. of science and arts* vol. XV, p. 113 et 413.

(2) *Ibid.*

Mais les déceptions n'altérèrent ni son excellent caractère ni même sa confiance par trop candide dans les promesses de qui avait besoin de lui. Son obligeance est demeurée à toute épreuve jusqu'à la fin, et les habiles en ont tiré parti avec d'autant moins de gêne qu'elle se compliquait d'une modestie que trahissait non-seulement son langage, mais encore son extérieur.

Le service rendu, il n'y pensait plus ; l'obligé en profitait le plus souvent pour oublier de son côté. Aussi est-ce sans exagération qu'on a pu dire, au lendemain de sa mort : « Silberman a contribué sans gloire à plus d'une grande découverte. » (*Cosmos* du 12 juillet 1865.)

La société a donc beaucoup demandé à cet homme de bien ; elle en a beaucoup reçu. En échange, elle lui fit au Conservatoire des arts et métiers, une position plus que modeste qui, en lui donnant à peine de quoi faire vivre les siens, lui imposa, jusqu'à la fin de ses jours, une existence pleine de privations. Se souviendra-t-elle au moins de ceux que la mort de Silberman laisse sans défense ?

Espérons-le pour l'honneur de l'humanité.

J. NICKLÈS.

REVUE MÉDICALE.

Épidémie actuelle de choléra.

Quelques cas de choléra ont été signalés à Paris dans le cours du mois de septembre, mais les hôpitaux n'ont reçu de malades atteints de l'affection caractérisée, que depuis le 22 septembre. Les premiers venaient tous du faubourg Montmartre et des Batignolles et il a été impossible de rattacher le développement de la maladie à un séjour antérieur dans l'une des villes de France déjà infectées, ou à des rapports avec des personnes malades venues de ces contrées. Quoiqu'il en soit, il s'étendit assez rapidement dans les quartiers précités ; et, s'il parut s'y confiner pendant quelques jours, il devint évident qu'il ne tarderait pas à gagner les autres subdivisions de la capitale, et les admissions à l'hôpital Lariboisière furent bientôt dépassées

par celles de l'Hôtel-Dieu, et à peu près égales par celles de Beaujon. Bref, dès les premiers jours d'octobre, on constatait l'existence des cholériques dans tous les arrondissements de Paris et de la banlieue, quoiqu'en nombre inégal.

L'épidémie a suivi une marche croissante jusqu'au 21 octobre; et dans les plus mauvais jours on a constaté de 250 à 300 décès dans le département de la Seine. Depuis le 22 du même mois, à la suite, je ne dis pas par suite, des pluies abondantes et des tempêtes qui ont régné à Paris, il y a eu une diminution sensible du nombre des malades jusqu'au 27. J'ignore si cet abaissement s'est maintenu dans les trois jours qui viennent de s'écouler (30 octobre), et plus encore si nous sommes à l'abri de ces recrudescences dont l'histoire du choléra a fourni plusieurs exemples, mais il y a au moins lieu d'espérer le contraire.

Comment le choléra est-il venu à Paris? Certes, il y était redouté, sinon attendu, depuis que signalé à La Mecque, il avait été importé à Djedda, au Caire, à Alexandrie, et bien plus encore quand il avait fait son entrée en Europe par Constantinople, et quand d'étapes en étapes il était venu à Marseille. Sa dernière halte dans cette ville fut assez longue pour que beaucoup de personnes aient encore espéré voir la capitale épargnée. Il ne paraissait pas s'éloigner des côtes de la Méditerranée; ce n'était pas un choléra des terres : toute illusion fut dissipée dans les derniers jours de septembre.

Le vent d'Est, qui a précédé de longtemps son invasion, et qui règne si exceptionnellement à Paris, a-t-il contribué, comme quelques personnes le pensent, à favoriser son invasion dans cette partie de la France? J'ai entendu un savant m'affirmer la prochaine venue du fléau sur cette indication météorologique, alors qu'on se berçait encore de l'espérance de ne pas le voir cette année. Les grandes chaleurs de mai, juin, juillet, août et même septembre ont-elles contribué au développement de la maladie? Je l'ignore. C'est du relevé exact des tables de l'annuaire du bureau des longitudes pour cette année et de la comparaison de cette donnée avec celles empruntées aux années pendant lesquelles ont régné les épidémies précédentes que l'on pourra dégager une solution de quelque valeur.

La question de la contagion du choléra a été agitée au sein de la Société médicale des hôpitaux et de la Commission établie au siège de l'Administration centrale des mêmes établissements sous la présidence de M. Husson, directeur. La transmission du choléra par les malades ou les objets leur ayant appartenu ne fit doute dans l'esprit d'aucun des médecins. De discussions théoriques sur les conditions et moyens de propagation de la maladie, il n'y en eut pas. L'inanité de celles-ci et la confusion qui en sortit à d'autres époques parut évidente, et personne ne fut tenté de faire ou de refaire des discours sur la contagion et l'infection. L'opinion de l'unanimité des deux conseils, traduite en actes par l'un d'eux, fit décider l'isolement des malades cholériques dans des salles spéciales, pour chaque hôpital, à défaut de pouvoir établir des hôpitaux spéciaux. C'était, on ne se fit pas d'illusion à cet égard, un isolement bien insuffisant; mais on faisait pour le mieux. On se rappelait que dans les trois épidémies précédentes, les malades entrés pour des affections étrangères au choléra avaient subi l'atteinte du fléau dans une proportion considérable, de telle sorte que ces dernières figuraient pour un cinquième dans le chiffre total des cholériques traités dans les hôpitaux. L'essai était donc légitime et il a été tenté avec décision, avec rigueur même. Je crains que la mesure n'ait pas été aussi efficace qu'on l'espérait; et le nombre des malades entrés pour des fièvres typhoïdes, varioles, rhumatismes, phthisie, etc., fournit chaque jour un large contingent au choléra.

A ce propos, il est important de remarquer que contrairement à ce qui a lieu dans une grande épidémie, les autres maladies aiguës règnent en grand nombre et en grande variété, ce qui fait encore espérer que le choléra n'atteindra pas les mêmes proportions qu'en 1832, 1849 et 1854.

Quant à ce qui a été dit sur la forme ou l'intensité propres au choléra actuel, sur de prétendues dissemblances avec les épidémies antérieures, je n'en crois rien. J'ai eu occasion d'observer les trois grandes épidémies de Paris, celles surtout de 1832 et de 1854, sur une grande échelle, dans des services hospitaliers, et je ne trouve, je l'avoue, aucune différence marquée entre la physionomie des unes et des autres. La période algide

est la même avec ses vomissements et ses garde-robes si abondantes, de couleur plus ou moins blanche, avec le refroidissement successif de la peau en même temps que les malades qui n'ont aucune conscience, aucune souffrance de ce froid si pénible à la main de l'observateur, se plaignent de chaleur, d'étouffements et rejettent avec effort les couvertures dont on veut les envelopper. En même temps que le pouls devient de plus en plus petit et même imperceptible, la peau se couvre d'une humidité visqueuse comme celle des batraciens, elle perd son élasticité et prend une couleur bleuâtre cyanosée; la face prend surtout un aspect qui ne permet pas de se méprendre à la nature de la maladie : elle est grippée, amaigrie; la peau collée aux os, les yeux profondément enfoncés dans leurs orbites, le nez effilé, les lèvres pincées lui donnent l'air d'un cadavre. Il est triste de voir ces pauvres malades en proie au besoin de respirer, s'agiter dans tous les sens, hors les instants où, tourmentés par des crampes, ils sont cloués sur leur lit par la douleur qui s'exhale en plaintes lugubres. Et cependant, la respiration mécanique s'accomplit avec une régularité parfaite, l'air entre et sort facilement comme le constate la pureté, souvent la puérilité du murmure respiratoire, les phénomènes chimiques et dynamiques sont seuls suspendus, l'urine cesse d'être sécrétée et le peu que l'on obtient par le cathétérisme est toujours chargé d'albumine. L'intelligence est intacte quoique l'indifférence soit peut-être plus commune que le désespoir chez ces pauvres malades.

C'est dans cette période, après douze, quinze, soixante-douze heures, quelque fois huit jours, que succombent la plupart des victimes du choléra. Quant aux malades qui arrivent à la période dite de réaction, celle-ci est loin d'être sans danger, mais la maladie entre alors dans la phase que j'appellerai thérapeutique, la seule où l'on peut attendre une certaine influence des agents médicamenteux d'une action jusque-là douteuse, celle où toute la sagacité, toute l'expérience du médecin peuvent se donner carrière. Il se trouve alors en présence d'un état typhoïde plus ou moins grave et d'indications sérieuses, cette fois du moins accessibles aux modifications hygiéniques ou médicamenteuses.

Mais ici encore que de cruelles déceptions attendent le praticien ! Combien il est difficile de tirer le malade de la profonde perturbation subie par l'organisme ! Que d'écueils à traverser encore ! Sans compter les troubles digestifs qui persisteront souvent des années, les congestions pulmonaires, cérébrales, les épuisements progressifs, et bien d'autres accidents plus rares mais non moins graves enlèveront encore nombre de ceux qui ont échappé aux premiers accidents.

La diarrhée prodromique a été observée dans l'épidémie actuelle comme dans les précédentes. La statistique des hôpitaux en donnera la proportion exacte, mais je ne crois pas m'éloigner beaucoup de la vérité en disant qu'elle a existé dans plus des quatre cinquièmes des cas. Il a été constaté d'autre part que le choléra peut avoir été précédé de la plus grande régularité des selles, ou même de constipation. J'ai vu en 1865 comme en 1854 des coliques de plomb traitées exclusivement par l'opium faire place à un choléra des plus violents. Je n'ai pas observé un seul cas de choléra sans évacuations, de choléra sec comme on l'a appelé et je n'en ai pas entendu citer d'exemple authentique.

Un travail qui contribuera beaucoup à éclairer le degré de contagiosité du choléra sera celui ou l'on recherchera, à l'aide de documents précis, le nombre de malades pris en ville de choléra dans le cours d'une autre affection, en comparaison de ceux si nombreux fournis par notre population hospitalière. De ce rapprochement, on pourra conclure si les maladies ne doivent être considérées que comme des prédispositions, ou si leur influence a été nulle pour les personnes isolées et non placées dans des lieux infectés, comme nos hôpitaux.

Mais j'ai hâte d'arriver à la question de curabilité et de traitement. Nous nous attendons que la proportion des décès aux guérisons sera dans l'épidémie actuelle, comme dans les précédentes, de 50 pour 100 environ.

Pour ne parler que des épidémies antérieures, il est remarquable que cette proportion n'a guère varié quels que soient les lieux et les divers modes de traitement. Un Molière ne serait pas embarrassé pour conclure. Nous allons dire toute notre pensée à cet égard.

Dans la période algide du choléra, les malades ne conservent

rien de ce qui est ingéré par la bouche ou par l'anús. On comprend que les poisons les plus solubles aient pu être introduits sans effets appréciables sur les fonctions et que les réactifs les plus sensibles n'aient pu en démontrer l'existence dans les liquides de l'organisme où ceux-ci révèlent d'habitude la présence du poison.

Il m'est souvent arrivé de dire en présence de ces évacuations impétueuses et répétées sans relâche, que possédât-on un spécifique pour le choléra, comme cela a lieu pour la fièvre intermittente, le difficile serait de le faire pénétrer dans l'organisme. Des injections hypo-dermiques ne donnent en effet pas plus de résultats que l'introduction anale ou stomacale des mêmes substances. Je sais qu'un honorable agrégé en chirurgie de la Faculté, qui est aussi un physiologiste distingué, se fait fort de pouvoir introduire sans danger ces substances par les veines, seule porte ouverte à l'absorption, mais je ne connais pas le résultat de ses expériences. Toujours est-il qu'il ne faut guère compter sur l'effet des premières boissons ingérées. Je ne serais pas éloigné de croire que les vomissements en particulier ne s'arrêtent que par la marche naturelle de la maladie.

Toutefois il est permis de croire qu'il y a un moment où la faculté d'absorption est recouvrée pour une part d'abord très-faible, mais déjà susceptible d'être mise à profit, et qu'à ce moment le rôle véritable du médecin commence.

Je ne crois pas beaucoup plus, je l'avoue, dans cette période où l'absorption est nulle, à l'efficacité des stimulants et de la chaleur employés à l'extérieur. Mais comme on ne peut connaître exactement le moment où commence la réaction, comme d'ailleurs les malades demandent avec avidité des boissons, comme ils prient avec instance qu'on les soulage de leurs crampes, on serait coupable d'abandonner un malade à lui-même. Parmi les stimulants extérieurs, la farine de moutarde, appliquée sous forme de cataplasmes à l'eau est le premier et sans contredit le plus efficace de tous les moyens. C'est d'ailleurs un de ceux que l'on peut se procurer le plus facilement. Son emploi sous forme de bains entiers sinapisés est d'une énergie très-grande, mais d'un emploi pénible pour le malade et ceux qui sont obligés de le maintenir dans le bain. J'aime

mieux, comme l'a recommandé notre regretté collègue Aran, plonger les malades dans un bain tenant en suspension quatre doses de sel de Pennès, ou un bain de vapeurs soit sèches, soit aqueuses. Pour ceux qui ne peuvent rester dans la baignoire, l'enveloppement dans un drap imprégné de l'eau des bains ci-dessus mentionnés est applicable. Toutefois, le difficile est de maintenir les malades immobiles dans cette sorte de linceuil, auquel ils attribuent la chaleur intérieure qui les dévore, et dont ils veulent être débarrassés à tout prix. C'est là un grand obstacle au réchauffement des malades. Mais ce résultat manqué est-il si regrettable ? J'ai vu quelques personnes plus dociles arriver ainsi à une température que la main supportait avec peine, et n'en être pas mieux pour cela. La seule chaleur efficace est celle créée par l'organisme, et nos moyens artificiels ne sont bons qu'à rappeler, avec le concours de ceux employés à l'intérieur, cette fonction si importante de la vie.

Les frictions sèches ou avec des flanelles et des brosses imprégnées de substances alcooliques, d'huiles essentielles aromatiques, méritent l'emploi fréquent qui en est fait, et je ne sache pas que rien de nouveau ait été proposé à ce sujet dans la dernière épidémie.

J'avais beaucoup espéré des inhalations d'oxygène, employées dernièrement par notre ingénieux collègue M. Demarquay dans diverses maladies. J'ai fait respirer à presque tous mes malades, le jour de leur entrée, 20 à 30 litres d'oxygène en 2 ou 3 fois ; le pouls paraissait se relever un peu sous l'influence de cet agent, facile à employer avec les appareils modernes ; la peau semblait reprendre un peu de coloris : mais je n'ai pu lui rapporter un seul cas de succès, et, sans dédaigner ce moyen, il ne me paraît ni plus ni moins efficace que beaucoup d'autres stimulants.

Je n'ai pas tardé à me convaincre que les malades préfèrent, comme l'avait déjà signalé Broussais en 1832, les boissons froides et la glace aux boissons chaudes. Aussi suis-je arrivé à leur donner exclusivement celles-là. Elles ont consisté le plus souvent pour les femmes, les seules que j'ai eu à traiter en grand nombre, en suivant l'ordre de leur préférence, en eau de seltz, vineuse ou simple, glacée, en eau aiguillée de rhum ou d'eau de

vie, en glace pure. J'ai réservé les infusions de menthe; de camomille, de mélisse additionnées de rhum ou d'alcool pour des lavements dans lesquels j'ajoutais de l'extrait de rathania ou du laudanum de Sydenham.

Chez beaucoup de malades les boissons même froides étaient mal supportées par l'estomac et au lieu de potion je donnais, pour arrêter la diarrhée, d'heure en heure un gramme de bismuth et un centigramme d'opium. Dans la période algide, quand les vomissements n'ont plus la même fréquence, je me suis bien trouvé d'une potion comme il suit :

| | |
|-------------------------------|---------|
| Julep gommeux. | 125 gr. |
| Acétate d'ammoniaque. | 8 — |
| Éther sulfurique. | 1 — |
| Teinture de badiane.. . . . | 4 — |
| Laudanum de Sydenham. | 1 — |

Mais je n'ai pas besoin d'insister sur le traitement de la période algide, dont j'ai reconnu plus haut la trop fréquente impuissance. C'est en effet dans cette phase de la maladie que meurt le plus grand nombre des malades. Je me propose dans un second article d'indiquer quelques autres méthodes de traitement empiriques ou prétendues rationnelles, et d'aborder l'étude thérapeutique de la période de réaction qui mérite le plus souvent le nom de typhoïde, comme aussi de revenir sur quelques points de l'histoire ou de l'étiologie de la maladie que je puis avoir oubliés dans une rédaction faite beaucoup trop rapidement pour être complète, peut-être même correcte.

VIGLA.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Action de la baryte sur les acides subérique et azélaïque; par M. DALE (1). — Les recherches de M. Dale ne confirment pas les faits que M. Riche a annoncés dans ce journal,

(1) *Journ. chem., Soc.* II.

t. XXX, p. 438. Ce que M. Riche considère comme un hydrocarbure nouveau n'est, suivant le chimiste anglais, que de l'hydure d'hexyle impur, comme on en trouve en quantité dans le pétrole d'Amérique (point d'ébull. $69^{\circ},5$ après rectification sur du sodium). L'erreur de M. Riche vient, selon M. Dale, de ce qu'il a fait usage d'acide subérique mal préparé. L'acide subérique que lui, M. Dale, a employé était, au contraire chimiquement pur et cristallisé en aiguilles. Il l'avait obtenu d'après le procédé de M. Arppe (nous donnerons dans un prochain numéro, le mémoire de ce dernier).

Avec l'acide azélaïque, cristallisé en lamelles brillantes, M. Dale a obtenu, en distillant sur de la baryte caustique, un hydrocarbure $C^{14}H^{16}$, bouillant entre 98 et 99° et rappelant l'hydure d'heptyle du goudron de houille.

Sur la présence du rubidium et du cæsium dans des roches primitives; par M. LASPEYRES (1). — Présence du rubidium et du vanadium dans le basalte; par M. ENGELBACH (2). — M. Laspeyres d'une part et M. Engelbach de l'autre viennent de reconnaître la présence des nouveaux métaux alcalins dans des roches primitives ce qui explique sans effort leur présence dans les cendres de plantes bien qu'on n'ait pas encore pu les rencontrer dans la terre arable. La roche examinée par le premier, consiste dans un mélaphyre très-dur de Norheim près Kreuznach (provinces rhénanes) dans lequel avec 49,97 p. 100 de silice, il a trouvé les acides borique, phosphorique, titanique et carbonique, du soufre, du chlore, du brome et de l'iode, du fer, du cuivre, des bases terreuses, de la potasse (0,775), de la soude, de la lithine, 0,00038 d'oxyde de cæsium, et 0,00029 d'oxyde de rubidium.

Ce mélaphyre se détruit promptement à l'air. Un tunnel percé dans la roche, il y a environ huit ans, en a mis au jour sur une certaine étendue; déjà la roche est en pleine désagrégation.

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CXXXIV, p. 353. *Journ. prakt. Chem.*, 1865.

(2) *Ibid.*, p. 124.

Les végétaux kalicoles tels que la vigne, viennent d'abord à ravir sur ces détritiques, mais au bout d'une dizaine d'années, la végétation s'affaiblit successivement.

La vigne est surtout dans ce cas; on sait qu'elle contient du rubidium et du cæsium, de là sans doute sa prospérité sur le mélaphyre en voie de décomposition, de là aussi la préférence de la vigne pour les cendres de sarments.

Les recherches de M. Engelbach ont porté sur le basalte de la Hesse (Annerod près de Giessen, la ville universitaire); il y a trouvé du lithium et du rubidium mais point de cæsium, des traces de plomb, de cobalt et d'étain, près de 1 pour 100 d'acide titanique, 0,026 pour 100 d'oxyde de chrome et 0,012 pour 100 d'acide vanadique.

On peut dire du vanadium ce qui vient d'être dit du rubidium et du cæsium: c'est pour la première fois qu'il est rencontré dans une roche primitive.

Sur l'extraction du rubidium et du cæsium; par M. REDTENBACHER (1). Nous avons, à plusieurs reprises, parlé de la préparation de ces deux métaux et des difficultés qui l'entourent. Le procédé suivi par M. Redtenbacher constitue une simplification réelle; il est basé sur ce fait que les aluns des métaux alcalins sont d'autant moins solubles dans l'eau que l'équivalent du métal alcalin est plus élevé (2).

Ces aluns sont très-solubles dans l'eau chaude; l'eau froide les abandonne dans des proportions bien différentes, mais de telle sorte que l'alun de rubidium occupe le milieu, faisant ainsi pour la solubilité ce que ce métal fait déjà pour la densité, l'équivalent ou la solubilité du chloroplatinate.

(1) *Chem. Centralbl.*, 1865, p. 626.

(2) Notons que l'alun de thallium est le *plus soluble* de tous tandis que ce métal possède l'équivalent le *plus élevé*. Nouveau motif pour ne pas ranger le thallium purement et simplement parmi les métaux de la première section à moins d'admettre la transaction proposée plus haut (ce vol. p. 340, en note.)

En effet, la solubilité de ces composés à base de potassium, de rubidium et de cæsium se trouve dans le rapport suivant :

| | | K | Rb | Cs |
|--------------------|---------|----|-----|----|
| Aluns | 17° C. | 22 | 4 | 1 |
| Chloroplatinates à | 17° C. | 15 | 2 | 1 |
| Id. | 100° C. | 14 | 1,7 | 1 |

Aujourd'hui où l'on consomme des quantités de plus en plus grandes de lépidolithe en vue de l'extraction du lithium, il est donc utile d'attaquer cette roche par de l'acide sulfurique, d'épuiser par l'eau, la masse calcinée et d'évaporer à cristallisation; ce qui se déposera sera un mélange des divers aluns possibles dans la circonstance, depuis celui du cæsium jusqu'à celui du thallium; la séparation sera faite comme on vient de le dire.

Il va de soi, que dans ces opérations, il est bon de consulter de temps à autre, l'analyse spectrale.

S'agit-il de transformer en alun, soit le chlorure de rubidium soit celui de cæsium, l'auteur prend une quantité équivalente d'alun à base d'ammoniaque en dissolution saturée à 17° C., ajoute ensuite le chlorure, fait chauffer et dissoudre à l'ébullition et enfin, fait cristalliser. On trouble la cristallisation, afin d'obtenir de tout petits cristaux que l'on sépare, lave à l'eau froide et soumet à une nouvelle cristallisation. Cette opération suffit d'ordinaire pour donner un produit pur.

Les octaèdres d'alun de cæsium offrent cela de particulier qu'ils portent toujours les faces du dodécaèdre pentagonal que l'on ne trouve chez celui de potassium que quand il a cristallisé en présence de l'acide chlorhydrique.

L'alun de rubidium porte habituellement les faces de l'octaèdre qui ont été modifiées par celles du cube et du dodécaèdre rhomboïdal.

Préparation de l'acide phénique; par M. MULLER (1). — L'acide phénique ou alcool phénylique est habituellement accompagné de ses congénères les alcools xylique et cressylique qui

(1) *Zeitschr. für Chem.*, nouv. série, t. I, p. 270.

lui adhèrent avec beaucoup de ténacité et lui communiquent la propriété de brunir au contact de l'air. Pour le purifier, l'auteur recourt d'abord à une neutralisation partielle et ensuite à la distillation fractionnée du produit.

Le goudron brûlé cède à la sonde ou à l'eau de chaux un mélange des susdites matières, plus de la naphthaline qui est soluble dans les phénates alcalins en dissolution concentrée; on ajoute de l'eau jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus rien et on expose le liquide à l'air dans des vases à grande surface afin de faciliter la formation des corps bruns et leur dépôt. Puis on filtre et on détermine approximativement la quantité de matière organique tenue en dissolution; formée principalement d'acide phénique et congénères, cette matière est aisément déplacée par les acides.

Toutefois l'acide phénique se sépare en dernier lieu, en sorte qu'on peut, aisément, se débarrasser des congénères ainsi que des produits bruns et résinifiés; on n'a pour cela qu'à ajouter avec précaution la proportion d'acide déterminée par le calcul, de façon à précipiter, tout d'abord, les matières étrangères; moyennant quelques tâtonnements, on arrive bientôt à circonscrire l'opération au point de n'avoir plus guère à opérer que sur du phénate à peu près pur. On rectifie et le produit ne tarde pas à cristalliser. Comme l'eau, même en petite quantité, empêche cette cristallisation, l'auteur chasse un courant d'air sec sur l'acide phénique à peu près bouillant, afin d'achever la dessiccation.

La cristallisation est favorisée par le refroidissement subit ou par l'introduction d'une petite quantité d'acide déjà cristallisé.

L'auteur insiste sur la nécessité d'abandonner pendant longtemps à l'air le produit alcalin afin de favoriser la résinification des produits bruns et leur dépôt; l'acide phénique est toujours impur lorsqu'il est coloré.

Même lorsqu'il doit servir à la fabrication de l'acide picrique, sa pureté est utile, car les produits résinifiables absorbent, en pure perte, une notable proportion d'acide azotique.

L'acide phénique contient souvent aussi une substance assez fétide qui paraît être une combinaison sulfurée du phényle ou du cressyle. On s'en débarrasse en rectifiant sur un peu d'oxyde de plomb.

sur la lumière du magnésium; par M. SCHROETTER (1).—
Le Journal de Pharmacie a été le premier en France, à appeler l'attention sur les propriétés photogéniques de la lumière du magnésium (ce journ., t. XXXVII, p. 398); chacun sait aujourd'hui combien cette observation de M. Schmitt a fait son chemin. Bien que quelques-uns des faits consignés dans la note de M. Schroetter ne soient pas aussi nouveaux que leur auteur le pense, nous ne résumerons pas moins le travail qu'il a présenté à l'Académie des sciences de Vienne.

Ces propriétés photogéniques tiennent au grand nombre de rayons chimiques que la lumière du magnésium renferme; aussi bleuit-elle en peu de secondes le chlorure d'argent.

Son spectre ultra-violet (spectre chimique) est six fois plus large que le spectre ordinaire, on peut s'en assurer facilement au moyen d'un écran de papier enduit de platino-cyanure de baryum en poudre fine, délayé dans de la gomme; ce cyanure est, comme on sait, très-fluorescent.

La lumière du magnésium produit des effets qui n'ont pu, jusque là, être réalisés qu'avec le concours de la lumière solaire; ainsi elle fait détonner un mélange de chlore et d'hydrogène (2), et rend en peu d'instants lumineux dans l'obscurité, les corps phosphorescents qui n'acquièrent cette propriété à la lumière solaire qu'après une insolation suffisamment prolongée (3). L'auteur n'a pas pu reproduire photographiquement les corps phosphorescents qui ont été rendus lumineux par ce nouveau procédé, c'est ce qui lui fait penser qu'au contact de ces corps, les rayons chimiques se transforment en rayons luminiques et que les *phosphores* ne sont autre chose que

(1) *Journ. prakt. Chem.*, t. XCV, p. 191.

(2) Ce fait a été observé, l'année dernière, par M. Lallemant, de Versailles. (*Les Mondes*, t. VII, p. 352.)

J. N.

(3) On doit la connaissance de ce fait à M. Chaptard qui l'a communiqué à l'acad. de Stanislas, le 20 janvier dernier et publié dans les mémoires de cette Académie. (V. son dernier volume, p. 257.) A la même époque, on en a tiré parti, à Paris, dans des soirées scientifiques. (*Cosmos*, t. XIV, p. 152.)

J. N.

des corps fluorescents qui luisent même alors que les rayons chimiques ont cessé d'agir tandis que les fluorescents proprement dits ne sont lumineux qu'autant qu'ils se trouvent sous l'influence desdits rayons. Il compare les premiers aux corps sonores qui comme la cloche résonnent après que le timbre a touché; il place les seconds à côté de la colonne d'air qui dans les tuyaux ne devient sonore qu'à la condition d'être directement sous l'influence de la cause qui occasionne le son.

Si l'auteur n'a pas encore réussi à rendre les phosphores lumineux sous l'influence des rayons chimiques seuls, il ne désespère pourtant pas du succès. Il attribue la non-réussite à des causes perturbatrices qu'il espère pouvoir éliminer.

Sur la diffusion du cuivre; par M. ULEX (1). — On sait depuis plus de cinquante ans que les cendres des plantes et les eaux minérales peuvent contenir du cuivre; plus récemment aussi la présence de ce métal a été signalée dans l'eau de mer par MM. Durocher et Malaguti, par M. Millon dans le sang (*Annuaire de chimie*, 1848, p. 459).

Or, d'après M. Ulex, il y aurait du cuivre à peu près partout non-seulement dans l'organisme animal et végétal, mais dans les eaux et le sol, par cela même que ceux-ci sont les nourriciers de ceux-là. Toutes les substances auxquelles il s'est adressé ont récelé du cuivre en proportion sensible, le papier Berzélius lui-même n'en est pas exempt.

Le procédé d'investigation employé par M. Ulex n'offre rien de nouveau. Opère-t-on sur de la chair musculaire de vertébrés? On prend de 50 à 100 grm.; tandis que de 1 — 15 gr. suffisent pour les invertébrés; on carbonise dans un creuset de platine au moyen d'un bec de Bunsen (2), et on incinère ensuite

(1) *Journ. prakt. Chem.*, t. KCXV, p. 868:

(2) En matière d'analyse, la garantie d'un résultat ne réside pas toujours dans la pureté des réactifs : l'erreur peut venir de la manière d'opérer; on en a une preuve dans le procédé anciennement usité pour la recherche du fluor (ce *journ.*, t. XXXIV, p. 117 et s.). Dans le cas particulier, la cause d'erreur

en y mettant le temps nécessaire, car la destruction du charbon par l'incinération est indispensable au succès.

La cendre contient le cuivre à l'état d'oxyde ; on arrose de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on chauffe légèrement, on ajoute de l'eau, filtre, lave et traite par une trentaine de centimètres cubes d'acide sulfhydrique ; le liquide jaunit ou brunit, ce qui est pour l'auteur, un indice certain de la présence du cuivre ; toutefois on laisse reposer en un lieu chaud, on sépare le précipité au moyen d'un tout petit filtre, on sèche et on incinère. La cendre, chauffée avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, bleuit en présence de l'ammoniaque ; la même matière, mélangée avec de la soude et chauffée à la flamme réductrice du chalumeau, donne un verre, lequel broyé dans un mortier d'agate et lavé, abandonne des paillettes de cuivre réduit. (V. la note ci-dessous.)

Parfois aussi on obtient des paillettes grises ; dans ce cas le cuivre est associé à du plomb.

Production directe du goudron de houille ; par M. THENIUS (1). — Il y a quelques années, on ne savait comment se débarrasser du goudron de houille ; aujourd'hui l'on songe à en fabriquer : déjà il existe des établissements qui traitent le cannelcoal par la vapeur surchauffée et obtiennent ainsi un goudron très-riche en paraffine. Toutefois, cette paraffine possède un point de fusion moins élevé que celle des lignites et ne peut, selon M. Thenius, être préparée avec toute espèce de houille.

Pour surchauffer la vapeur, l'auteur remplace les tubes mé-

peut fort bien résider dans le mode d'incinération. En effet les bcs de Bunsen sont ordinairement en cuivre ; à chaud ce métal est, comme on sait, volatil dans les courants de gaz, aussi, quand on allume un pareil bec, il n'est pas rare de voir la flamme plus ou moins colorée en bleu par le fait du cuivre qui a été entraîné. Les recherches de M. Ulex devraient donc être reprises non-seulement avec des réactifs purs mais encore avec des instruments dont le cuivre a été rigoureusement exclu.

J. N.

(1) *Chem. Centralbl.*, 1865, p. 715.

tailliques, qui s'usent trop vite, par une caisse en argile réfractaire d'une construction spéciale.

Voici quelques résultats comparatifs :

| | Par distillation sèche. | Par la vapeur d'eau surchauffée. |
|--------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| Goudron. | 5,5 p. c. | 6,8 p. c. |
| Eau ammoniacale. . | 11,3 | — |
| Coke. | 68,2 | 68,0 |
| Gaz. | 15,0 | traces. |

100 parties de goudron de houille ont donné :

| | Goudron des usines à gaz. | Goudron préparé exprès, par la distillation sèche. | Goudron préparé au moyen de la vapeur surchauffée. |
|---------------------------|---------------------------------|--|--|
| Eau ammoniacale. . . . | 4,00 | 4,00 | 6,22 |
| Huile légère (D = 0,9). . | 4,00 | 30,32 | 25,34 |
| — lourde (D = 1,02). . | 32,00 | 38,13 | 32,53 |
| — paraffineuse. . . . | — | — | 13,68 |
| Brai. | 56,00 | 18,75 | 16,03 |
| Gaz et perte. | 4,00 | 8,50 | 6,20 |
| | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 | <hr/> 100,00 |

Les huiles qui résultent de l'opération, conviennent pour l'éclairage (après épuration toutefois), et si pareille fabrication pouvait être établie à proximité d'une houillère, nul doute que par le coke ainsi que les hydrocarbures produits, elle ne serait rémunératrice.

Fabrication du glucose; par M. MANBRÉ (1). — Dans ce procédé, la saccharification se fait à la pression de 6 atmosphères, engendrées par de la vapeur sortant d'une chaudière chauffée à 160°. La chaudière est en tôle doublée de plomb; elle contient un tuyau de plomb, muni de trous; enfin elle est pourvue de tuyaux de vidange, de soupapes, etc.

28 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° B. sont étendus de 5,600 kilog. d'eau et portés à 100°; pareil liquide est, d'autre part, porté à 30° et reçoit 2,240 kilog. de fécule; on porte à 38° tout en agitant, puis on introduit peu à peu dans la chaudière ouverte et l'on fait arriver de la vapeur pour communiquer

(1) *Mechan. Magaz.*, 1884, p. 377.

au mélange une température de 100°; après quoi on ferme la chaudière, on porte à 160°; on maintient cette température pendant quelque temps. Au bout de deux à quatre heures, les réactifs n'accusant plus la présence de la fécule, on soutire dans un vase en bois, on incorpore 168 kilog. de carbonate de chaux délayé dans 500 kilog. d'eau; on laisse déposer, on tire au clair, on évapore jusqu'à 20° B., enfin, on clarifie au sang et au charbon, etc., comme à l'ordinaire.

Traitement des taches d'argent (1). — Les taches bleues ou noires qui couvrent les mains des photographes ainsi que des personnes ayant manié la pierre infernale s'enlèvent avec la plus grande facilité moyennant un lavage à l'iodocyanure de potassium dans lequel on a fait dissoudre un peu d'iode (2).

Sur la matière grasse de l'orge; par M. KAISER (3). — Extraite par l'éther, cette matière se monte à 3—3,5 pour 100 dans le son et à environ 1 pour 100 dans la farine; lorsqu'on sépare l'éther par la distillation il se développe une odeur agréable due à une essence en petite quantité. Le résidu est un corps gras à base de glycérine. Il communique à l'eau chaude, une saveur désagréable due à un corps brun absorbable par le noir animal.

Cette matière grasse est soluble dans l'alcool chaud; saponifiée, elle donne de l'acide oléique ainsi qu'un acide gras fusible à 57°,5 dont la composition répond à la formule $C^{30}H^{50}O^2$.

Ce serait donc un nouvel acide gras à moins qu'il ne résulte du mélange de deux autres acides gras tel que celui formé par 80 part. d'acide palmitique et 10 p. d'acide laurique et dont le point de fusion est également situé à 57°.

(1) *Arch. Pharm.*, t. CLXXIII, p. 236.

(2) Dans cette opération, il importe de ne pas perdre de vue les propriétés toxiques du cyanure de potassium, et de se rappeler ce qui en a été dit en 1863, dans ce journal (t. XLV, p. 451).

J. N.

(3) *Arch. der Pharm.*, t. CLXXIII, p. 278.

Analyse du beurre de muscade ; par M. KOLLER (1). — L'huile essentielle du beurre de muscade offre de l'analogie avec l'essence de macis dont elle partage la composition $C^{10} H^{16}$.

100 part. de cette matière grasse contiennent :

| | |
|-----------------------------------|-------|
| Essence $C^{10} H^{16}$ | 6 |
| Myristine. | 70 |
| Élaïne. | 20 |
| Résine. | 3 |
| Sels, etc. | 1 |
| | <hr/> |
| | 100 |

La myristine obtenue, fond à 52° et se saponifie avec la plus grande facilité.

Extraction des arômes au moyen de la glycérine ; par M. TICHBORNE (2). — Les fleurs odorantes se conservent parfaitement dans la glycérine et lui transmettent leur parfum que l'on peut en séparer ensuite, par distillation. Si cependant l'arôme ne supportait pas la chaleur, on l'extrairait au moyen du chloroforme (3) versé dans la glycérine préalablement étendue d'eau.

Le chloroforme abandonné à l'air s'évaporerait en laissant l'arôme pour résidu. Après concentration, la glycérine employée peut de nouveau servir. (Pour plus de détails V. plus haut p. 311.)

Solubilité du sulfate de plomb dans l'eau ; par M. RODWELL (4). — Du sulfate de plomb a été conservé pendant deux mois dans de l'eau à 15° ; quatre opérations concordantes

(1) *Arch. Pharm.*, t. CLXXIII, p. 280.

(2) *Arch. der Pharm.*, t. CLXXIII, p. 278.

(3) Et pourquoi pas de sulfure de carbone comme le fait depuis longtemps M. Millon (ce journ., t. XXX, p. 281). Le sulfure de carbone offre l'avantage de coûter moins cher et de se volatiliser plus vite que le chloroforme.

J. N.

(4) *Zeitschr. fur Chem.*, 1865, p. 479.

ont donné ce résultat que une partie de $\text{SO}^3 \text{PbO}$ se dissout dans 31061,807 parties d'eau à 15°C .

Nota : On a tenu compte de la petite quantité de substance que l'eau a pu emprunter au verre dans lequel l'expérience a été faite.

solubilité du quartz dans l'acide phosphorique ; par M. MULLER (1). — Le sel de phosphore en fusion est sans action sur le quartz, il n'en est pas de même de l'acide phosphorique hydraté quand il est chauffé au point de se volatiliser. La poudre de quartz se gonfle alors et devient soluble dans une lessive faible de soude.

Le quartz est devenu de l'acide silicique hydraté, il est partiellement soluble dans l'acide phosphorique aqueux et peut en être séparé au moyen de l'ammoniaque et d'une évaporation convenable.

sur le lavage des précipités ; par le même (2). — Pour recueillir et laver, sans perte, les précipités très-ténus qui restent longtemps en suspension, l'auteur ajoute au liquide une eau de savon préparée avec de l'acide stéarique de bougie (3), de l'ammoniaque et de l'alcool affaibli ; agite le tout pour produire une mousse épaisse, puis, ajoute de l'acide acétique en excès et soumet à une nouvelle agitation. L'acide stéarique qui se sépare enveloppe les parcelles limoneuses et les retient en sorte qu'on n'a qu'à filtrer pour obtenir le produit mêlé avec l'acide gras.

Quant à ce dernier, on s'en débarrasse soit par dissolution, soit par calcination.

(1) *Journ. prakt. Chem.*, t. XCV, p. 45.

(2) *Ibid.*, p. 52.

(3) Ne pas perdre de vue que cet acide stéarique peut retenir une portion plus ou moins considérable de chaux.

Sur des alliages fusibles à base de cadmium; par M. DE HAUER (1). — Nous avons déjà parlé de cette observation faite par M. Wood, suivant laquelle on peut considérablement déprimer le point de fusion d'un alliage fusible en l'associant avec du cadmium.

Ainsi M. de Hauer a vu l'alliage de Rose devenir fusible à 75°C. après qu'on lui eût incorporé de 8 à 10 p. 100 de cadmium.

On sait qu'à l'état normal, cet alliage fond à 95°C.; or il conserve ce point de fusion même avec le cadmium, quand ce métal a été employé en substitution du plomb.

L'auteur a trouvé la même fusibilité à trois alliages différents composés d'après les formules suivantes:



Voici maintenant quelques autres résultats: ils sont relatifs au point de fusion, à la densité et à la contraction de différents alliages fusibles; ajoutons que densités et équivalents employés sont les suivants:

| | | |
|----|--------|-------|
| Cd | 8,572 | 56 |
| Sn | 7,265 | 58 |
| Pb | 11,350 | 103,7 |
| Bi | 9,708 | 210 |

Les alliages dont voici la liste ont été obtenus en combinant les métaux d'après les équivalents:

| | Densité. | Point de fusion. |
|---|----------|------------------|
| Cd, Sn, Pb, Bi | 9,765 | 68,5° C. |
| Cd, Sn ² , Pb ² , Bi ² | 9,784 | 68,5° C. |
| Cd ³ , Sn ⁴ , Pb ⁴ , Bi ⁴ | 9,725 | 67,5° C. |
| Cd ⁴ , Sn ⁴ , Pb ⁴ , Bi ⁴ | 9,665 | 65,5° C. |

On voit qu'il y a contraction et que le point de fusion est d'autant plus bas que la contraction est plus faible.

(1) *Journ. prakt. Chem.*, t. XCV, p. 436.

Nouvelle source de théine (1). — La théine qui, comme on sait, est identique à la caféine se rencontre dans ce qu'on appelle le *pain de guarana*, qui en contient jusqu'à 5 pour 100. Cette matière est préparée avec les feuilles du *paullinia sorbilis*, arbre très-répandu au Brésil, dans la vallée de l'Amazone. Après avoir séché la feuille, on la réduit en poudre, puis en pâte avec de l'eau, pour former des galettes qu'on fait sécher au soleil; une cuillerée de cette matière suffit à la préparation d'une boisson fortifiante.

La noix de Kola récemment découverte dans l'Afrique Occidentale et depuis longtemps usitée chez les indigènes, contient 2 pour 100 de théine.

Transformation de l'acide amygdalique en acide atoluylique; par M. CRUM (2). — L'acide amygdalique est à l'essence d'amandes amères comme l'acide lactique est à l'aldéhyde. Or l'acide lactique étant susceptible d'être transformé en acide propionique, l'auteur a pensé que dans les mêmes circonstances, l'amygdalique donnerait lieu à un acide analogue.

En effet, traitant cet acide par de l'acide iodhydrique, il obtint le produit cherché; ce produit n'était autre que l'acide *alphaltoluylique* que MM. Moeller et Strecker ont précédemment observé parmi les produits de décomposition de l'acide vulpinique (ce journ., t. XXXVII, p. 311).

Action du prussiate rouge sur les sels de sesqui-oxyde de fer; par M. WARINGTON (3). — La couleur qui se développe pendant cette réaction est tantôt brune et tantôt verte. Suivant l'auteur, la première se produit quand le sel de fer est en excès; si en même temps, le liquide est suffisamment acide, il conserve sa limpidité. Si au contraire, le sel ferrique est à excès de base,

(1) *Polyt. Journ.*, t. CLXXVII, p. 84.

(2) *Zeitschr. für Chem.*, nouvelle série, t. I, p. 443.

(3) *Journ. chem. soc.*, 2^e série, t. III, p. 27 (janvier 1865).

c'est le brun qui se manifeste à la faveur d'un précipité qui possède cette couleur.

Sur la rapidité avec laquelle l'organisme absorbe les cristalloïdes; par M. B. JONES (1). — Les expériences ont été faites avec de jeunes cochons de Guinée, après s'être assuré que, par l'analyse spectrale, on ne reconnaît dans leur corps ni la présence de la lithine, ni celle du rubidium. Ayant fait prendre à l'animal 0,15 de chlorure de lithium, l'auteur put, moins de quatre heures après, reconnaître la raie du lithium, avec les liquides qui imprègnent le cristallin de l'œil. Dans une autre expérience, l'animal ayant été abattu deux heures après avoir pris 0,15 de chlorure de lithine, la présence du métal alcalin ne put être reconnue que dans la partie extérieure du cristallin; la partie interne en était dénuée. Il en était de même d'un cochon de lait trente-deux minutes après l'intoxication; l'humeur aqueuse de l'œil donnait les réactions du lithium, tandis que chez un cochon adulte, les réactions n'apparaissaient pas même au bout d'une heure.

Ces réactions peuvent être produites chez des hommes qui avaient pris de la lithine quelques heures avant leur mort; dans un essai spécial, le sang, les cartilages et le cristallin de l'œil en contenaient manifestement.

Le chlorure de rubidium paraît moins absorbable que celui de lithium, à moins toutefois que la réaction destinée à constater sa présence, ne soit pas aussi sensible que l'est celle du chlorure de lithium.

Sur l'hydrogène arséné et l'hydrogène antimoné, par M. HUMPERT (2). — Le procédé suivant donne de l'hydrogène antimoné dans un état de concentration comme on n'a pas encore pu l'obtenir: il consiste à traiter une dissolution concentrée de beurre d'antimoine par de l'amalgame de sodium. Le gaz

(1) *Chem. Centralbl.*, 1865, p. 528.

(2) *Journ. prakt. chem.*, t. XCIV, p. 392.

antimonié se dégage alors avec effervescence; malheureusement, il se décompose en partie ce qu'on reconnaît en ce que les parois internes du ballon se tapissent d'antimoine métallique. Tel n'est pas le cas avec de l'hydrogène antimonié contenant un excès d'hydrogène; mélangé avec ce gaz il se conserve mieux.

L'hydrogène antimonié se décompose aussi en présence de l'acide sulfurique concentré; c'est même cette circonstance qui a suggéré à l'auteur le procédé indiqué ci-dessus.

L'hydrogène arsénié se décompose encore plus aisément; il se produit du soufre, de l'acide sulfurique ainsi qu'un dépôt brun mal défini contenant du soufre, de l'arsenic et de l'hydrogène, sans doute à l'état d'hydrure d'arsenic.

Séparation de l'or et de l'argent de leur alliage avec le plomb, par M. BALBACK (1). — On fait fondre l'alliage dans un four à sole inclinée, et dans la masse fondue on incorpore du zinc qui s'empare de l'or et de l'argent. Le plomb est, ensuite, éliminé par liquation.

Équivalent de l'indium par MM. REICH et RICHTER (2). — Même sujet par M. Cl. WINCKLER (3). — Le nouveau métal dont nous avons précédemment parlé (ce journ., t. XLV et LVI.) a d'après MM. Reich et Richter pour équival. 37,192 (H=1) ou 464,9 (O=100)
d'après M. Cl. Winkler. 35,918 (H=1) ou 448,9 (O=100)

On voit que la question n'est pas encore tout à fait résolue.

Sur l'isomérisie dans la série benzoïque; par MM. BEILSTEIN et SCHLUN (4). — **Sur l'acide nitrodracylique**; par MM. WILBRAND et BEILSTEIN (5). — Un des dérivés benzoïques

(1) *Chem. Centralbl.*, 1865, p. 416.

(2) *Journ. prakt. Chem.*, t. XCII, p. 481.

(3) *Ibid.*, t. XCIV, p. 2.

(4) *Annal. Chem. und Pharm.*, t. CXXXIII, p. 240.

(5) *Ibid.*, t. CXXVIII, p. 257.

qui offrent le plus de variétés est le chlorobenzoïque dont on connaît une douzaine de modifications, distinctes par le point de fusion, la solubilité, etc., suivant le *modus faciendi*, ou suivant l'origine.

MM. Beilstein et Schlun ont mis de l'ordre dans toutes ces indications. En examinant de près les diverses variétés connues, ils ont constaté qu'elles peuvent être toutes groupées, sous trois chefs tirant, eux-mêmes, leur origine, de la matière dont ils dérivent.

Ces trois groupes se composent de :

1° L'acide *chlorobenzoïque* proprement dit, comprenant, avec cet acide, celui dérivé de l'acide hippurique, de l'acide nitrobenzoïque, de l'acide nitrocinnamique, ou de l'acide *amido*benzoïque.

Cet acide ne fond pas dans l'eau chaude; purifié par sublimation, il possède pour point de fusion 153° ; de petites quantités de matières étrangères modifient ce point. Le sel de chaux contient $1\frac{1}{2}$ équivalent d'eau.

Il se sublime en aiguilles.

2° L'acide *chlorosalylique* obtenu avec l'acide salicylique. Son point de fusion est situé à 137° . Cet acide fond quand on le chauffe avec de l'eau.

Son sel de chaux contient 1 équivalent d'eau; il est bien plus soluble dans l'eau que ne le sont ses isomères.

Il se sublime en aiguilles.

Enfin 3° L'acide *chlorodracyle*, comprenant surtout un acide obtenu par MM. Wilbrand et Beilstein en décomposant l'acide *amido*-dracyle par l'acide chlorhydrique; on l'obtient aussi par la décomposition de l'acide oxydracyle par l'eau.

Le point de fusion de cet acide est fixé à 237° . Il se sublime en écailles. Son sel de chaux contient $1\frac{1}{2}$ équivalent d'eau.

A ces faits, MM. Beilstein et Schlun rattachent l'expérience physiologique que voici. L'acide nitrobenzoïque passe comme on sait dans l'urine à l'état d'acide nitrohippurique; dans les mêmes circonstances, l'acide chlorobenzoïque administré à un chien n'a pas éprouvé de modification et a été évacué intact.

En résumé, on ne connaît qu'un seul acide benzoïque; par contre on connaît *trois* acides *chlorobenzoïques*, autant de *bromo*

ou d'iodo benzoïques. Enfin il existe aussi trois acides nitrobenzoïques.

Procédé pour préparer de l'or mussif par M. KLETZKINSKY (1). — On prend :

| | |
|--|---------|
| Sel d'étain. | 4 part. |
| Eau. | 20 — |
| Acide chlorhydrique concentré. | 2 — |
| Acide sulfurique concentré. | 1 — |

On chauffe à l'ébullition et on y fait passer un courant de gaz sulfureux jusqu'à saturation. Il se produit un beau précipité jaune de bisulfure d'étain (le jaune de Naples ou jaune mussif) qu'on sépare par filtration. Les eaux mères retiennent de l'acide chlorhydrique et du sulfate d'étain.



Soumettant ce *jaune* à la sublimation à l'abri de l'air, on obtient de l'or mussif en magnifiques paillettes.

Procédé pour précipiter l'antimoine; par M. DULLO (2). — On fait dissoudre du beurre d'antimoine dans de l'alcool, et on ajoute de l'acide chlorhydrique Q. S. pour obtenir un liquide limpide; en introduisant une lame de cuivre bien décapée, il suffit de moins de trois quarts d'heure pour obtenir une couche d'antimoine fortement adhérente et d'un éclat métallique prononcé.

Le fer aussi peut être recouvert d'une pareille couche à la condition toutefois d'avoir, au préalable, passé par une dissolution de chlorure de cuivre.

Sur un dérivé de l'acide chrysannique; par M. ENGKE (3). — En faisant pour l'acide chrysannique ce que

(1) *Chem. Centralbl.*, 1885, p. 263.

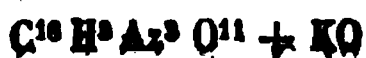
(2) *Ibid.*, p. 263.

(3) *Ann. chem. pharm.*, t. CXXXIV, p. 239.

M. Hlasiwetz a fait pour l'acide picrique, c'est-à-dire en le traitant par du cyanure de potassium, (ce journal, t. XXXIX, p. 390), l'auteur a obtenu un sel de potasse assez semblable au purpurate de potasse et comme lui, peu soluble dans une dissolution concentrée de carbonate de potasse. L'eau le dissout en se colorant en violet.

Avec la potasse, la soude et l'ammoniaque on obtient des sels cristallisables, et détonnant à chaud.

A l'état sec, le sel de potasse constitue une masse brune à laquelle le frottement communique un éclat métallique. Séché à 120°, il a pour formule



les sels de baryte, de chaux, de plomb et d'argent constituent des précipités bruns, amorphes.

L'auteur donne à cet acide le nom d'acide *chrysocyamique*. Il le fait dériver du chrysammique d'après une équation très simple mais qui ne doit pas être exacte, attendu que le nouvel acide n'est pas le seul produit de cette réaction; il est vrai que l'auteur n'a pas examiné les composés qui se forment en même temps.

Avec l'acide nitrobenzoïque, le cyanure de potassium ne donne rien de particulier. Cet acide sort intact de l'épreuve.

Synthèse de l'acide formique; par M. Maly. — Les recherches de M. Maly ont conduit ce chimiste à un nouveau procédé pour préparer l'acide formique par la voie synthétique au moyen d'éléments purement minéraux. Les agents qu'il emploie sont l'acide carbonique et l'hydrogène qu'il fait intervenir à l'état naissant; voici comment :

Dans une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque, on verse de l'amalgame de sodium; le liquide métallique se gonfle comme d'habitude en formant de l'amalgame d'ammonium; on laisse celui-ci se réduire, puis on décante le liquide aqueux et on sursature avec de l'acide étendu; enfin on soumet à la distillation, on neutralise le produit par du carbonate de plomb à chaud et on obtient des cristaux de formiate de plomb.

L'auteur est arrivé au même résultat en introduisant dans une lessive de potasse, convenablement chauffée, un mélange de zinc pulvérisé et de carbonate de zinc; ici encore l'hydrogène s'ajoute simplement à l'acide carbonique. Dans ce dernier cas, le rendement est peu considérable.

Sur la chlorophylle; par M. VOHL (1). — La chlorophylle est moins altérable qu'on ne l'a pensé, si l'on en juge par une expérience que M. Vohl vient de faire connaître. Une notable quantité de feuilles de maronnier d'Inde, mortes par suite d'une gelée subite, mais ayant conservé leur couleur verte, furent recueillies dans un vase en grès, aspergées d'eau distillée puis abandonnées à elles-mêmes, à l'abri de la poussière. C'était en 1856.

Ce n'est que neuf ans après que cette matière a été reprise; elle ressemblait à de la tourbe.

Épuisée par l'eau, puis séchée et enfin traitée par de l'éther puis de l'alcool étheré, elle donna lieu à un liquide d'un beau vert émeraude contenant de la cire ainsi que de la chlorophylle. Celle-ci était précipitable par l'eau de chaux, mais l'acide chlorhydrique la dégagait de sa combinaison et lui restituait ses propriétés qui sont bien celles de la chlorophylle pure.

Neuf années d'abandon à l'air n'ont donc pas altéré ce principe colorant; il est vrai que la matière avait été conservée dans l'obscurité.

La dissolution étheralcoolique de la chlorophylle est fortement fluorescente. Émeraude par transparence, elle est rouge de sang par réflexion, même quand on la regarde à la lampe, lorsque les rayons de celle-ci ont, au préalable, été concentrés par une lentille.

J. NICKLÈS.

(1) *Journ. prakt. Chem.*, t. XCV, p. 220.

*Observations sur les poids médicaux européens comparés
au poids métrique (1).*

Lu à la séance de rentrée de l'École de pharmacie, par M. GUIBOUT.

L'unité de poids la plus usitée en France a longtemps été la *livre poids de marc*, dont la valeur était maintenue au moyen d'un étalon en cuivre nommé *poids de Charlemagne*, pesant 50 marcs. Le *marc* se divisait en 8 *onces*, l'once en 8 *gros*, le gros en 3 *scrupules* et le scrupule en 24 *grains*. 2 marcs ou 16 onces formaient la *livre marchande* et 1 marc et demi ou 12 onces composaient la *livre médicinale*. Cette distinction de 2 livres existe encore dans plusieurs parties de l'Europe; elle a cessé en France vers le milieu du XVIII^e siècle, époque à laquelle la livre médicinale fut portée à 16 onces, comme l'autre.

Il est vrai de dire cependant, que cette uniformité de poids n'était guère observée que dans les provinces qui ressortissaient plus directement du parlement de Paris. Dans les provinces éloignées, dans celles du midi principalement, on employait un poids de table de 16 onces dont la valeur variait de plus d'un quart, suivant les localités, et dont le gros se divisait seulement en 60 grains, ce qui rendait illusoire l'établissement d'une pharmacopée française et s'opposait à l'uniformité si désirable des médicaments.

Au moment de la grande révolution de 1789, le gouvernement résolut de ramener toutes les mesures de longueur, de capacité et de poids, à un point de départ unique puisé dans la nature, et d'en soumettre tous les multiples et sous-multiples au calcul décimal. L'Académie des sciences de Paris, chargée de cet important travail, prit pour unité de mesure la dix-millionième

(1) Ces observations ont été rédigées en vue d'un congrès international entre presque toutes les Sociétés de pharmacie d'Europe, ouvert à Braunschweig (Brunswick), le 15 septembre 1865. L'une des questions qui devaient y être examinées était celle-ci : Est-il à souhaiter que le système métrique soit introduit dans la pharmacie ? Quelle serait la voie la plus simple pour y arriver ?

partie du quart du méridien terrestre, ce qui lui fournit une longueur de 0^m¹⁰,513074 ou 3 pieds 11^m²⁹,296 des mesures alors usitées. Cette unité appelée *mètre* fut divisée

| | |
|--------------------------------|-----------------------------|
| en 10 parties | nommées <i>décimètres</i> ; |
| celles-ci en 10 parties | — <i>centimètres</i> ; |
| et ces dernières en 10 parties | — <i>millimètres</i> . |

Quant aux multiples du mètre on les a nommés ;

| | | | |
|--------------------|---|---|--------------|
| <i>décamètres</i> | — | — | 10 mètres ; |
| <i>hectomètres</i> | — | — | 100 mètres ; |
| <i>kilomètres</i> | — | — | 1000 mètres. |

Du mètre ont été dérivées toutes les autres unités de mesure : ainsi un carré de 10 mètres de côté, nommé *are*, est devenu le type des mesures agraires.

Le mètre cube, portant le nom de *stère*, a formé l'unité de solidité pour les bois de chauffage.

Le *décimètre cube*, sous le nom de *litre*, est devenu l'unité de capacité pour les liquides et pour les grains.

Le poids d'un centimètre cube d'eau distillée, prise à son maximum de densité, est devenu l'unité de poids, sous le nom de *gramme*.

Enfin une pièce d'argent, au titre de 900 millièmes et pesant 5 grammes, a formé l'unité monétaire sous le nom de *franc*.

Le gramme, unité de poids, a été divisé en *décigrammes*, *centigrammes* et *milligrammes*, et ses multiples ont été :

| | | | |
|----------------------|---|---|----------------|
| Le <i>décagramme</i> | — | — | 10 grammes ; |
| <i>l'hectogramme</i> | — | — | 100 grammes ; |
| le <i>kilogramme</i> | — | — | 1000 grammes ; |

Remarquons que le centimètre cube contenant 1 gramme d'eau distillée, le *décimètre cube* ou le *litre* contient 1000 centimètres cubes, ou 1000 grammes ou 1 kilogramme d'eau ; de telle sorte que 1 *litre* ou 1 *kilogramme* d'eau distillée expriment une seule et même quantité.

Si au lieu d'eau distillée on pèse un litre d'alcool anhydre dont la densité comparée à celle de l'eau est égale à 0,795, on trouvera que 1 litre d'alcool pèse 795 grammes ; si on y pèse de l'acide sulfurique concentré on en trouvera 1847 grammes.

Enfin si l'on forme un tableau du poids d'un litre de tous les liquides connus, ce tableau sera aussi celui de leurs densités. Où trouver un autre système de poids et mesures qui présente cet avantage?

Pour l'analyse chimique, quelle simplification dans les calculs et quelle clarté présente notre système décimal! qu'un ouvrage étranger nous dise qu'un minerai de plomb fournit par livre 7 onces de plomb d'où l'on peut extraire 1 dragme $1/2$ d'argent, cela ne nous apprend rien si nous ignorons de quelle livre l'auteur s'est servi, et quand nous le saurons, le résultat n'offrira encore rien de net à l'esprit; tandis que si l'opérateur a pris 100 grammes, 50 grammes ou un nombre quelconque de grammes de matière première, le résultat de l'analyse fera connaître directement ou par un simple calcul proportionnel, que le minerai contient sur 100 ou sur 1000 parties, tant de plomb et tant d'argent.

Je me suis anciennement trouvé dans un grand embarras en étudiant l'excellente *monographie des quinquinas* de Bergen de Hambourg.

L'ouvrage donne les résultats d'un très-grand nombre d'analyses montrant que, sur 100 livres pesant, tel quinquina fournit de 30 à 40 onces d'alcaloïdes; tel autre 5 onces, tel autre 2 onces, tel autre encore une fraction d'once seulement. J'ai été longtemps à ne pouvoir m'appuyer sur ces résultats, faute de connaître si les 100 livres étaient commerciales ou médicales.

Nous serions cependant bien mal venus de reprocher aux étrangers de n'avoir pas encore adopté notre système métrique, quand, en France même, malgré les lois qui le rendaient obligatoire, un assez grand nombre de localités conservaient encore, en 1850, leurs anciens poids et leurs vieilles mesures. Que les autres fassent mieux que nous, et qu'un même système de poids et mesures devienne bientôt entre les nations un nouveau lien de confraternité!

Des poids médicaux étrangers.

On trouve dans la dernière pharmacopée Belge et dans la plupart des pharmacopées allemandes actuelles, un même

tableau des différents poids médicaux de l'Europe comparés au gramme. En reproduisant ce tableau, nous en supprimons l'ordre alphabétique pour en ranger les espèces dans l'ordre de leur plus grande valeur pondérale. On en saisit mieux l'origine et les rapports réciproques.

| PAYS. | VALEUR en grammes attribuée à la livre. | VALEUR moyenne. | UNE ONCE. | UN GROS. | UN GRAIN. | NOMBRE de grains au gros. |
|---------------------|--|--------------------|--------------|-------------|--------------|------------------------------------|
| Autriche. | 420,009 | 420 | 35 | 4,375 | 0,073 | 60 |
| Belgique. | 375 | 375 | 31,25 | 3,90 | 0,065 | 60 |
| Hollande. | 375 | | | | | |
| Angleterre. | 373,246 | 373,246 | 31,104 | 3,89 | 0,065 | 60 |
| Amérique du nord. | 373,246 | | | | | |
| Bavière. | 360 | 360 | 30 | 3,75 | 0,0625 | 60 |
| Russie. | 358,327 | | | | | |
| Nuremberg. | 357,844 | | | | | |
| Norvège. | 357,844 | | | | | |
| Hesse. | 357,664 | 357,914 | 29,83 | 3,73 | 0,062 | 60 |
| Wurtemberg. | 357,634 | | | | | |
| Hambourg. | 357,629 | | | | | |
| Hanovre. | 357,567 | | | | | |
| Berne. | 356,578 | 356,400 | 29,70 | 3,71 | 0,062 | 60 |
| Suède. | 356,227 | | | | | |
| Prusse. | 350,784 | 350,784 | 29,23 | 3,65 | 0,061 | 60 |
| Saxe. | 350,784 | | | | | |
| Espagne. | 344,820 | 344,820 | 28,73 | 3,59 | 0,050 | 72 |
| Toscane. | 339,520 | 339,350 | 28,33 | 3,54 | 0,049 | 72 |
| Rome. | 339,191 | | | | | |

AUTRICHE. On emploie toujours dans ce pays deux livres distinctes, dont la plus forte servant au commerce général, est formée de deux anciens marcs de Vienne ou de 16 onces. Elle pèse très-sensiblement 561 grammes, tandis que la *livre médicale* pèse 420 grammes. C'est la plus forte de celles qui sont usitées en Allemagne : elle se divise, ainsi que les autres, en 12 onces, l'once en 8 gros, le gros en 3 scrupules, le scrupule en 20 grains. Chacun de ces grains pèse 0^{rm},073.

HOLLANDE ET BELGIQUE. En 1841, la Belgique et la Hollande se servaient encore d'une livre de commerce de 492 grammes et d'une livre médicale de 12 onces, équivalant à 369 grammes. Cependant un arrêté bien antérieur (du 30 novembre 1817) prescrivait l'usage d'une livre de commerce de 500 grammes et d'une livre médicale de 375 grammes. Ces deux livres sont

aujourd'hui en usage en Belgique et ne diffèrent pas de la livre, métrique qui a eu cours légal en France de 1812 à 1837, au moins jusques et compris le scrupule qui pesait 1^{re},30; mais tandis que, en France, le scrupule se divisait en 24 grains équivalant à 0^{re},054, en Belgique le scrupule se partageait en 20 grains seulement dont chacun valait et vaut encore aujourd'hui 0^{re},065. Nous avons vu avec plaisir la dernière et très-bonne *Pharmacopée belge* dire que le temps n'était pas éloigné où les médecins feraient leurs prescriptions en poids décimaux. En attendant, les auteurs de cet ouvrage, pour le rendre indépendant des divers systèmes de poids et mesures, ont évité de fixer le poids absolu des matières entrant dans la composition d'un médicament et en ont indiqué les quantités par des nombres abstraits dont la somme devait former, autant que possible, 100 ou 1000. De là à l'adoption du système métrique, il n'y a plus qu'un pas (1).

BAVIÈRE. Anciennement la Bavière employait la livre médicinale de Nuremberg équivalant à 358 grammes environ; mais une ordonnance royale du 31 janvier 1811 a mis le poids pharmaceutique de Bavière plus en rapport avec le système français de la manière suivante :

| | |
|--|-------------------|
| La nouvelle livre médicinale. | pèse 360 grammes. |
| L'once. | — 30 |
| La demi-once ou le <i>loth</i> | — 15 |
| Le dragme. | — 3,75 |
| Le scrupule contenant 20 grains. | — 1,25 |
| Le grain. | — 0,0625 |
| 16 grains. | — 1 |

La même ordonnance de 1811, pour rapprocher la livre commerciale de celle d'Autriche qui équivalait à 561^{re},10, a porté la livre commerciale de Bavière à 560 grammes.

| | |
|--|---------|
| Cette livre se divisant en 16 onces, l'once. . . | = 35 |
| La demi-once ou le <i>loth</i> | = 17,50 |
| Le dragme. | = 4,375 |

6 onces de commerce égalent 7 onces pharmaceutiques. Il

(1) La Pharmacopée bavarolse de 1856 met le grand duché de Bade au nombre des États Allemands qui ont adopté la livre médicinale de 375 grammes.

est certain que cet état de choses doit présenter de grands inconvénients dans la pratique.

La mesure pour les liquides (dite *mass*) contient 35,5 onces médicinales, environ 1065 grammes d'eau distillée.

La pharmacopée bavaroise de 1856 qui nous fournit les données précédentes, contient sur l'usage des mesures deux prescriptions que nous croyons utile de rapporter.

Il n'est permis de mesurer que les liquides dont le poids spécifique s'éloigne peu de celui de l'eau; qui, de plus, ne possèdent pas une très-grande activité et qui se prescrivent à la dose de plusieurs onces.

On ne doit mesurer par gouttes que les liquides qui ne peuvent pas être pesés avec une grande exactitude, soit à cause de la petite dose prescrite, soit à cause de leur grande volatilité.

Russie. La Russie a emprunté ses poids à l'Empire Grec comme elle en a pris la religion. La livre de Saint-Petersbourg de 16 onces est formée de 128 dragmes du Péloponèse et pèse 409 grammes; mais cette livre n'est pas usitée en médecine, les médecins allemands ayant importé en Russie la *livre de Nuremberg* comme le constate la pharmacopée russe de 1782 (1).

Nuremberg. D'après Chompré, la livre médicinale de Nuremberg, usitée dans presque toute l'Allemagne, est égale à 357^{mm},964; mais tandis que cette livre, introduite en Russie, a été portée à 358^{mm},327 (2), par suite d'une irrégularité en sens contraire, ou par l'altération des étalons, dans les états allemands cette livre a éprouvé une diminution variable qui l'a réduite en moyenne à 357^{mm},709.

Les livres médicinales de BERNE et de SUÈDE peuvent encore

(1) *Pondere utimur medico apud Germanos recepto. Unciā, quarum duodecim libram constituunt, octo habet dragmas, harum singulae tres scrupulos, atque eorum quisque viginti grana. Drachma ponderis civilis, respondet uni dragmæ medicæ et granis paulo minus decem (4,3347 G.).*

(2) On trouve l'origine de cette dernière évaluation dans les pharmacopées prussiennes de 1801 et 1813; il y est dit que les poids usités dans les officines de la Prusse sont dérivés de la livre de Nuremberg dont 30 égalent 46 marcs de Cologne. En divisant l'équivalent en grammes de ces 46 marcs par 30, on trouve 358^{mm},591 pour la valeur de la livre médicinale alors usitée en Prusse. C'est cette livre qui est devenue celle de Russie.

être considérées comme des altérations de la même unité, et quand on pense que toutes ces livres, depuis celle de Russie jusqu'à celle de Suède, produisent des onces, des gros et des grains très-sensiblement égaux, on se demande comment tous ces États ne se sont pas accordés pour adopter un seul et même étalon de livre médicinale qu'on pourrait élever à 460 grammes, comme en Bavière. Ensuite, pourquoi perpétuer cette complication de deux livres l'une *commerciale*, l'autre *médicinale*; enfin, changer pour changer, pourquoi ne pas accepter simplement le système métrique (1)?

La PRUSSE, avant 1816, se servait d'une livre marchande de 16 onces, égale à 2 marcs de Cologne ou à 467^{mm},73; quant à la livre médicinale, nous venons de dire que c'était celle de Nuremberg portée à 358^{mm},591. Il en résultait deux onces non semblables, celle du commerce pesant 29^{mm},233 et celle des pharmaciens 29^{mm},882. Mais par un édit du 16 mai 1816, il fut ordonné que les deux livres seraient basées sur celle de Cologne; alors la livre médicinale fut réduite à 350^{mm},782 et l'once à 29^{mm},234. Aujourd'hui que l'union des douanes allemandes a adopté comme poids de commerce la livre de 500 grammes, on se demande pourquoi cette livre ne deviendrait pas aussi la livre médicinale et enfin quel serait l'inconvénient d'adopter pour la médecine comme pour le commerce, le système métrique dans sa belle simplicité?

Les pharmacopées prussiennes de 1801 et de 1813 indiquaient, pour la mesure de Berlin, une capacité de 36 onces d'eau. Les pharmacopées de 1846 et de 1862 rejettent l'emploi des mesures et disent avec beaucoup de raison : *mensuris nunquam sed semper ponderibus liquorum quantitas indicanda est*.

Je me dispense de commenter les poids italiens qui sont peut-

(1) Une commission de pharmaciens pris dans toute l'étendue de l'Allemagne a déjà rempli la moitié de ce programme, en rédigeant une *Pharmacopée allemande* dans laquelle les quantités, au lieu d'être formulées par livres, onces, gros et grains, sont exprimées, de même que dans la pharmacopée belge, par des nombres abstraits multiples de l'unité. Il suffirait d'ajouter à ces nombres le mot *grammes*, pour en faire des poids décimaux. Cette pharmacopée que nous avons vue presque terminée à Brunswick, a été rédigée par M. DANCKWORTT, pharmacien à Magdebourg.

être, dès à présent, remplacés par le poids métrique; mais j'exposerai les inconvénients du système anglais qui au lieu d'être abandonné par nos alliés, tend à devenir encore plus irrégulier et plus embarrassant pour eux-mêmes qu'il ne l'a été jusqu'ici.

Sur les poids et mesures dont se servent les pharmaciens anglais.

Pour traiter ce sujet d'une manière complète et sans crainte d'erreurs, il aurait fallu pouvoir consulter le plus grand nombre des pharmacopées anglaises et principalement la première de toutes, qui a paru en 1618; mais en nous fondant sur celle de 1639, nous voyons qu'à cette époque, le grain des apothicaires était le même que celui des monnaies; que 20 grains constituaient 1 dragme, 8 dragmes 1 once et 12 onces la livre. Quant aux mesures, cette pharmacopée en mentionne trois : la *livre* composée de 12 onces, le *sextier* formé de 18 onces et le *conge* qui contient 6 sextiers ou 9 livres-mesures. Rien n'indique si la livre et l'once de liquide sont semblables à la livre et à l'once-poids ou si elles en sont différentes.

De 1639 nous sautons à 1744 où, dans un livre rédigé par un membre anonyme d'une commission nommée pour la réforme de la pharmacopée (1), nous trouvons ce qui suit :

« Deux genres de poids sont usités en Angleterre : l'un servant
« à la vente de l'or et de l'argent, l'autre employé pour toutes
« les autres marchandises. Le premier se nomme *poids troy*, le
« second *poids avoirdupois*. La livre de chacun ne se divise pas
« de la même manière : la livre troy est partagée seulement en
« 12 onces, et l'avoirdupois en 16. Les livres, pas plus que les
« onces, ne sont semblables : la livre des orfèvres est plus
« petite que l'autre, et l'once, au contraire, est plus grande.
« Dans cet ouvrage nous employons partout la livre des or-
« fèvres; mais, au-dessous de l'once, nous la divisons autrement
« qu'ils ne le font et de la manière suivante :

(1) *Pharmacopœia reformata or an essay for a reformation of the London pharmacopœia.*

| | | |
|----------------------|----------|--------------|
| La livre. | contient | 12 onces. |
| L'once. | — | 8 dragmes. |
| Le dragme. | — | 3 scrupules. |
| Le scrupule. | — | 20 grains. |

« En Angleterre, les mesures pour les liquides diffèrent : les
« unes servent pour la bière, les autres pour le vin. C'est celle-
« ci (*a wine pint*) que nous adoptons en l'appelant *livre* et nous
« la divisons comme il suit :

| | | |
|-------------------|----------|------------|
| La livre. | contient | 16 onces. |
| L'once. | — | 8 dragmes. |
| Le conge. | égale | 8 livres. |

« Comme cette *livre-mesure* n'égale presque jamais la *livre-*
« *poids*, partout où ces livres sont prescrites, nous faisons pré-
« céder la quantité poids de la lettre P et la quantité mesure
« de la lettre M. »

Malgré les explications précédentes, l'adoption pour les poids de deux livres et de deux onces différentes, donnait lieu à un abus que l'auteur n'hésite pas à signaler; il est dû à ce que les apothicaires ne se servaient généralement du poids troy que pour les quantités inférieures à l'once et que, à l'exemple des droguistes et des épiciers, ils employaient l'avoirdupois pour l'once et pour la livre. Il en résulte que quand une formule comprenait des matières prescrites par dragmes, scrupules ou grains, et d'autres prescrites par onces, les premières étant dosées avec des poids troy provenant d'une once forte, et les dernières avec des onces faibles avoirdupois, le rapport des ingrédients était tout autre que celui voulu dans la prescription.

Une autre cause d'erreur résultait de l'application aux mesures des noms employés pour les poids, quoique les quantités indiquées par les premières ne fussent pas égales à celles que comportent les seconds. L'auteur craint que les pharmaciens trouvent un motif d'excuse pour leurs erreurs, dans ces noms identiques appliqués à des quantités très-différentes.

Malgré ces sages réflexions non suivies d'effet dans l'ouvrage même qui les contient, la livre pondérale, dite plus tard *livre des apothicaires*, et la *livre-mesure* dite *pinte* ou *octarius* (8^e du conge), se trouvent prescrites dans toutes les pharmacopées de Londres, de Dublin ou d'Edimbourg et de même dans les

pharmacopées américaines antérieures à l'année 1835. D'ailleurs, en 1825, un acte du parlement, passé sous Georges IV, avait prescrit que, à partir du 1^{er} mai 1826, l'étalon en cuivre du poids de 1 livre, fait en l'année 1758 et confié à la garde du clerc de la Chambre des Communes, serait le seul étalon de la *livre troy impériale*; que la 12^e partie de cette livre troy formera l'once; que la 20^e partie de cette once sera un *penny-weight* et que la 24^e partie de chaque penny-weight formera un grain; de cette manière, l'once troy contient 480 grains et la livre troy en renferme 5760 (1).

L'acte ci-dessus statue encore que 7000 grains troy formeront la livre du commerce ou livre *avoirdupois* (*avoir-du-poids*), laquelle sera divisée en 16 onces dont la 16^e partie formera un *dram* (dragme) (2).

Par un autre acte, passé en 1835, sous Guillaume IV, l'emploi de tous autres poids que ceux ci-dessus spécifiés et le *poids des apothicaires* (légalisé ici pour la première fois), est rendu

(1) Il s'agit ici de la livre troy servant aux orfèvres, et non de la livre troy servant aux apothicaires, que ceux-ci divisaient, à la manière allemande, en 12 onces, 96 gros, 288 scrupules et 5760 grains.

(2) Cette évaluation de 7000 grains troy donnée à la livre avoirdupois, est la simple constatation d'un fait et non le résultat de l'application d'un principe. On n'a pas dû primitivement établir une livre contenant un nombre de grains tel que ce nombre ne fût pas exactement divisible par les nombres d'onces et de dragmes. L'once avoirdupois, 16^e de la livre, contient 437,5 grains troy et le dragme en contient 27,344. Il existe d'ailleurs une ancienne division de la livre avoirdupois semblable à celle de notre livre poids de marc et dans laquelle

| | | | |
|--------------------------------|----------|----------------------|---|
| la livre avoir-du-poids. . . . | contient | 9216 grains anglais. | |
| l'once. | — | 576 | — |
| le dragme ou gros. | — | 72 | — |
| le scrupule. | — | 24 | — |

(REDWOOD, GREY'S *Supplement*, etc. London, 1848, p. 15).

Pour ce qui est de la valeur du grain dit *anglais*, on la trouve en multipliant la valeur en grammes du grain troy par 7000 et divisant par 9216; on obtient pour résultat 0^{gr},492. Il est singulier que ce grain soit exactement égal aux grains de Rome et de Toscane et qu'il approche beaucoup de ceux d'Espagne et de Portugal; cela porte à supposer qu'ils ont tous la même origine.

illégal; et il est ordonné que, à partir de la publication du présent acte, tous les articles susceptibles d'être vendus au poids *seront vendus à la livre avoirdupois*, excepté l'or, l'argent, le platine, les diamants et les autres pierres précieuses qui *pourront être vendus à la livre troy*, et les drogues qui, *vendues au détail, pourront l'être au poids des apothicaires*.

Voici donc les trois espèces de poids reconnus par la loi de 1835; nous y joignons leur correspondance avec le gramme, ce qui est pour nous la seule manière d'en établir la valeur comparative.

Poids avoirdupois.

| | Ponces cubiques anglais d'eau distillée. | Grains troy. | Grammes. |
|------------------------------|---|--------------|----------|
| 1 livre ou 16 onces. | 27,7274 | 7000 | 453,585 |
| 1 once ou 16 dragmes. . . | 1,7336 | 437,5 | 28,349 |
| 1 dragme. | 1,083 | 27,344 | 1,772 |

Poids troy impérial (poids des orfèvres).

| | Ponc. cub. anglais d'eau distillée. | Grains troy. | Grammes. |
|------------------------------|--|--------------|-------------|
| 1 livre ou 12 onces. | 22,818 | 5760 | 813,238 (1) |
| 1 once ou 20 penny-weight. . | » | 480 | 31,103 |
| 1 penny-weight. | » | 24 | 1,555 |
| 1 grain troy. | » | 1 | 0,0648 |

Poids des apothicaires.

| | | | |
|--------------------------------|--------|------|---------|
| 1 livre ou 12 onces. | 22,818 | 5760 | 813,238 |
| 1 once ou 8 dragmes. | » | 480 | 31,103 |
| 1 dragme ou 3 scrupules. . . . | » | 60 | 3,888 |
| 1 scrupule. | » | 20 | 1,298 |
| 1 grain. | » | 1 | 0,065 |

Pour ce qui regarde les mesures, un acte antérieur, l'acte précité de Georges IV, ordonnait que la mesure étalon serait le *gallon impérial* contenant 10 livres avoirdupois ou 70000 grains troy d'eau distillée et répondant à 277,274 ponces cubiques an-

(1) Une ancienne évaluation généralement suivie donnait 372,931; nous adoptons ici le chiffre de l'Annuaire du Bureau des longitudes.

glais. Le gallon se divisait en 4 *quarts* et chaque quart en 2 pintes, dont voici les équivalents.

| | Pouc. cub. angl. | Livre avoirdup. | Grains troy. | Litres. | Grammes. |
|-------------------------|---------------------|--------------------|-----------------|---------|----------|
| 1 gallon de 8 pintes. . | 277,274 | 10 | 70000 | 4,534 | 4534,4 |
| 1 quart de 2 pintes. . | 69,319 | 2,50 | 17500 | 1,134 | 1133,6 |
| 1 pinte. | 34,659 | 1,25 | 8750 | 0,5668 | 566,8 |

Voilà, dès l'année 1825, la valeur de la *pinte impériale anglaise* légalement fixée; cela n'a pas empêché qu'on ait continué d'employer en Angleterre les anciennes mesures pour la bière et pour le vin que nous avons déjà citées et qui sont telles que la pinte de bière contient 35,25 pouces cubiques anglais et la pinte de vin seulement 28^p °,875.

Ce dernier système de mesures a été seul employé par les pharmaciens jusqu'en 1836, avec les subdivisions suivantes :

| | Pouc. cub. | Grains troy. | Litres. | Grammes. |
|--|------------|--------------|---------|----------|
| 1 gallon ou 8 pintes. | 231, | 58317,8 | 3,785 | 3785 |
| 1 quart ou 2 pintes. | 57,75 | 14579,45 | 8,946 | 946 |
| 1 pinte dite aussi <i>octarius</i> | 28,875 | 7289,725 | 0,473 | 473 |
| (divisible en 16 onces fluides). | | | | |
| 1 once fluide ou 8 dragmes fl. . . | 1,805 | 455,607 | 0,0296 | 29,57 |
| 1 dragme fluide ou 3 scrupules fl. | 0,226 | 56,95 | » | 8,70 |
| 1 scrupule fluide ou 20 minimes. | 0,075 | 18,948 | » | 1,23 |
| 1 minime. | » | 0,95 | » | 0,062 |

Il résulte de tout ce qui précède que de 1826 à 1836, trois systèmes de poids étaient autorisés en Angleterre, auxquels les pharmaciens ajoutaient la pinte de vin ou l'*octarius* et que ces quatre systèmes donnaient lieu

| | Gram. |
|-----------------------------------|---------------|
| à 1 once avoirdupois. | pesant 28,35; |
| à 1 once troy. | — 31,10; |
| à 1 once fluide. | de 29,57; |
| à 1 dragme avoirdupois. | de 1,77; |
| au dragme des apothécaires. . . . | pesant 3,89; |
| à 1 dragme fluide. | de 3,70. |

A-t-on remédié à cette confusion? en aucune manière.

En 1836, le collège des médecins de Londres ayant rédigé une nouvelle pharmacopée, une ordonnance du roi Guillaume IV vint dire : « pour empêcher dans la préparation des médicaments des tromperies qui compromettent la vie de nos sujets,

il est prescrit aux *apothicaires* et *autres* dont l'occupation est de composer des médicaments, de n'en composer aucun autrement qu'en la manière prescrite dans la dite pharmacopée et conformément aux poids et mesures qui y seront fixés. »

Or le poids adopté est celui dit des *apothicaires* ; quant aux mesures, on a substitué au gallon et à la pinte de vin jusque là usités, le *gallon impérial* et la *pinte impériale* prescrits par l'acte de Georges IV ; mais comme cette pinte contient $\frac{5}{4}$ de livre avoirdupois, au lieu de la diviser en 16 onces comme la pinte de vin et la livre avoirdupois, on l'a divisée en 20 onces afin de rendre l'once fluide égalé à l'once avoir-du-poids. Voici le tableau de ses subdivisions.

| | Livre avoirdupois. | Grains troy. | Litre. | Grammes. | |
|--------------------------|-----------------------|-----------------|--------|----------|-----|
| 1 pinte impériale. . . = | 1,25 | 8750 | 0,567 | 566,8 | (1) |
| 1 once fluide. . . . = | 0,0625 | 437,5 | 0,028 | 28,34 | |
| 1 dragme fluide. . . = | 0,0078 | 54,69 | 0,0035 | 3,54 | |
| 1 minime. = | » | 0,91 | » | 0,06 | |

Le résultat final de la modification opérée en 1836, a donc été de substituer à l'once fluide de 29^{mm},57 une once fluide de 28^{mm},37 ; au dragme fluide de 3^{mm},70 un dragme fluide de 3^{mm},54, etc. ; mais les causes d'erreurs mentionnées dans l'essai de pharmacopée de 1744 et rappelées par M. Robert Christison dans son *dispensatory* de 1848, n'en subsistent pas moins (2).

(1) Voici une preuve des erreurs que peut causer cette complication de poids et de mesures : dans l'édition française de la pharmacopée publiée en 1837, on a pris pour base de la correspondance avec les poids français, au lieu de la pinte impériale repondant à 0^{lit},566, la pinte de vin de 0^{lit},473 ou de 473 gram. d'eau distillée. Il en résulte que, en divisant 473 gram. par 20, cet ouvrage a donné, pour le poids de l'once fluide, 23^{mm},6 ; pour le dragme fluide 2^{mm},957 et pour le minime 0^{mm},040 qu'une erreur de typographie a porté à 0^{mm},40. On conçoit quelles erreurs regrettables ont pu être la suite de cette publication.

(2) « Contrairement à ce que les praticiens ont dû supposer, les droguistes « (en Angleterre, les *druggits* et les *chemists* exercent la pharmacie) ne suivant « le poids des apothicaires que pour les dénominations inférieures, quelques « uns font une différence entre leur commerce ordinaire et l'exécution des « prescriptions médicales, employant le poids des apothicaires seulement « pour ces dernières ; mais un certain nombre, même en exécutant les or- « donnances médicales, et beaucoup d'autres pour tout ce qui est de leur res-

Qu'aurait-il fallu faire pour supprimer ces causes d'erreurs ? il aurait fallu, ou bien prendre la livre avoir-du-poids telle quelle avait été primitivement établie, avec sa division en 16 onces, 128 dragmes, 384 scrupules et 9216 grains, et tout régler, poids et mesures, sur cette division ; ou bien, ce qui était préférable, il fallait abolir résolument la livre avoir-du-poids, et demander pour la grande Bretagne, soit une seule livre de 12 onces troy, soit une seule livre de 16 onces troy. Alors il n'y eut eu, pour tous, qu'une seule livre, une seule once, un seul dragme, un seul grain, et la livre-mesure divisée comme la livre-poids n'aurait pas offert dans la même officine deux onces, deux dragmes, etc., de valeurs différentes. Au lieu de cela qu'ont fait les auteurs de la *Pharmacopée Britannique* de 1864 ? Ils ont d'abord admis l'impossibilité de rien changer à la pinte impériale et à ses subdivisions, telles qu'elles ont été prescrites dans l'ordonnance de 1836. Ensuite, ils ont adopté, pour livre médicale, la livre avoir-du-poids de 7000 grains troy ; mais ne pouvant pas diviser cette livre en 16 onces, dragmes et scrupules, contenant un nombre exact de grains, ils auraient voulu pouvoir supprimer les trois dénominations intermédiaires et présenter un système pondéral composé seulement d'une livre et de grains ; ils ont sans doute reculé devant l'impossibilité pratique de cette conséquence et ils ont admis l'once de 437,5 grains ; mais ils ont supprimé dans l'échelle des poids (non dans celle des mesures) le dragme et le scrupule, par une raison qui aurait dû faire disparaître l'once également, c'est que ces unités ne peuvent subsister à la fois comme multiples exacts du grain et comme parties intégrantes de la livre ; même avec cette acceptation forcée de l'once, on trouve dans la *Pharmacopée britannique* des formules comme celles-ci :

page 256 ; *Infusion de graine de lin.*

| | |
|-------------------------------------|-------------------|
| Pr. Graine de lin. | 160 grains. |
| Racine de réglisse fraîche. | 60 — |
| Eau distillée bouillante. | 10 onces fluides. |

« sort, emploient le poids des apothicaires seulement pour les dragmes et ses subdivisions et se servent de l'avoirdupois pour l'once et les quantités supérieures (CHRISTISON'S DISPENSATORY, p. XXXVIII). C'est exactement le même reproche que leur faisait l'auteur de la pharmacopée de 1744. »

page 257 ; Mucilage de gomme adragante.

| | |
|-----------------------------------|-------------------|
| Pr. Gomme adragante. | 160 grains. |
| Eau distillée bouillante. | 10 onces fluides. |

page 360 ; Teinture de lavande composée.

| | |
|---------------------------------|-------------|
| Pr. Hulle de lavande. | 1 once 1/2. |
| Hulle de romarin. | 10 minimes. |
| Cannelle. | 150 grains. |
| Noix muscade. | 150 grains. |
| Bois de santal rouge. | 300 grains. |
| Esprit de vin rectifié. | 2 pintes. |

page 237 ; Citrate de fer et de quinine.

| | |
|--|------------------------|
| Pr. Solution de persulfate de fer. | 3 onces fluides. |
| Sulfate de fer. | 1 once. |
| Solutum de soude. | 36 onces fluides. |
| Acide citrique en cristaux. | 2 onces 1/4. |
| Sulfate de quinine. | 380 grains, etc., etc. |

Essayez donc de peser 160 grains de graine de lin, 60 grains de quassia, 100 grains de gomme adragante, 160 grains de cannelle, 300 grains de santal rouge, et 380 grains de sulfate de quinine, sans employer des poids multiples du grain ; et s'il est, non seulement commode mais encore plus certain de le faire, n'est-il pas fâcheux de supprimer leurs noms de *Dragmes* et de *Scruples*, parce qu'on a adopté une livre qui ne les comporte pas ?

page 255 ; Infusion de gentiane composée.

| | |
|--------------------------------|------------------|
| Pr. Gentiane. | 1/4 d'once. |
| Écorce d'orange amère. | 30 grains. |
| Coriandre. | 30 grains. |
| Eau de vie preuve. | 2 onces fluides. |
| Eau distillée. | 8 onces fluides. |

Vous prescrivez 30 grains troy d'écorce d'orange et autant de coriandre ; malgré votre défense, le pharmacien se servira de son ancien poids de demi-dragme qui représente exactement le poids demandé ; mais vous prescrivez aussi un quart d'once de gentiane qui est égal à 109,375 grains. Le pharmacien ne pourra pas se servir de son poids de 2 dragmes qui vaut 120 grains, vous ferez donc fabriquer des poids de 109³/₈,375 qui cadreront avec votre livre avoir-du-poids. Vous aurez, par

le fait, des poids de demi-dragme et de deux dragmes avoir-du-poids, qui feront confusion avec les poids troy de même nom.

Je ne puis pas quitter ce sujet sans blâmer l'emploi des mesures qui sont prescrites pour tous les liquides, le mercure excepté, et pour lesquelles les auteurs de la Pharmacopée britannique manifestent une grande prédilection. Suivant moi, aucun instrument n'est comparable à la balance pour déterminer exactement la quantité d'un liquide, et j'approuve fort les dernières pharmacopées prussiennes qui n'admettent aucune mesure pour les liquides. Je loue également la pharmacopée de Bavière qui ne permet de mesurer que les liquides peu actifs, prescrits à la dose de plusieurs onces; parce que, alors, une différence de 1 à 2 grammes n'a pas d'importance. J'approuve également cette dernière pharmacopée quand elle proscriit le mesurage des liquides très-volatils, comme l'éther ou l'ammoniaque, dont une partie se dissipe pendant le tranvase-ment du liquide, allant du flacon qui le renferme à la mesure et de celle-ci au vase qui contient le médicament à délivrer.

Enfin, hors l'emploi avantageux que l'on fait dans un laboratoire d'instruction pratique, de mesures en verre destinées à doser l'eau, l'alcool, les acides (toutes substances faciles à enlever par l'eau, de sorte qu'une même mesure peut servir successivement à un grand nombre d'opérations), je blâme l'usage des mesures dans la pratique de la pharmacie, et je prends pour exemple la *confection de scammonée* de la Pharmacopée britannique (page 200).

| | |
|---|--------------------|
| Pr. Scammonée ou résine de scammonée. . . | 3 onces. |
| Gingembre. | 1 once 1/2. |
| Huile de carvi. | 1 dragme fluide. |
| Huile de girofles. | 1/2 dragme fluide. |
| Strop. | 3 onces fluides. |
| Miel clarifié. | 1 once 1/2. |

Passons sur la liberté laissée au pharmacien de prendre indifféremment de la scammonée ou de la résine de scammonée. Si je mesure dans un vase gradué un demi-dragme d'essence de girofle, indépendamment de la difficulté d'affleurer toujours exactement le trait gravé sur le verre, il est certain que lorsque l'essence aura été versée sur le mélange préparé pour l'électu-

aire, il en restera une partie relativement considérable dans la mesure ; la même chose arrivera pour l'essence de carvi et quand ce double mesurage sera terminé, il me restera à laver très exactement l'instrument avec de l'alcool avant de le faire servir à d'autres liquides. Le même fait se renouvellera lorsque j'aurai à dispenser des teintures alcooliques de digitale, de colchique, de castoréum, de musc ; ou bien du copahu, du baume tranquille, etc., et il me faudra avoir à ma disposition un nombre considérable de mesures graduées, ou bien les nettoyer exactement avant d'y mesurer un autre liquide ; tandis qu'avec une seule balance et le vase destiné à contenir le médicament, je puis y peser successivement et doser bien plus exactement, les sirops, les teintures alcooliques, le copahu, les eaux distillées, etc. Je répète ma conclusion : aucun instrument n'est comparable à la balance pour l'exactitude et la célérité.

Laissons donc les auteurs de la Pharmacopée britannique s'efforcer de perpétuer un système aussi rempli d'imperfections et opposons leur un de leurs émules, M. John Meakim, de New-York, auteur d'un article inséré dans les *Proceedings of the american pharmaceutical Association, Philadelphia, 1858*, p. 172.

« La principale difficulté, dit M. Meakim, consiste moins dans l'arrangement d'une échelle de poids et mesures que dans les moyens de la faire accepter. Le système qui sera le plus concis et le plus explicite ; le plus facile pour la mémoire et le calcul, réunira aussi le plus promptement le consentement de tous.

« Un comité mixte formé par la Chambre de commerce de New-York et la Société de statistique et de géographie, a proposé de substituer à la livre avoir-du-poids une nouvelle série de sept poids désignés par les anciens noms de *grains, scrupules, dragmes*, etc., dont chacun représenterait 10 fois la valeur de celui qui le précède : 10 grains formeraient un scrupule, dix scrupules un dragme, dix dragmes une once et ainsi de suite jusqu'à la livre avoir-du-poids. Le comité de l'association pharmaceutique a demandé que ce système fut pris en considération ; mais le système français de poids et mesures, ayant également une base décimale, mérite aussi notre attention. Il présente un grand avantage, étant déjà employé par une très grande nation commerçante, et il mérite à juste titre la priorité. L'argument qu'on

lui oppose est fondé sur sa nomenclature peu familière, mais tous reconnaissent la beauté de sa conception. Ainsi le *déci-gramme* est la dixième partie du gramme et le *décagramme* est égal à 10 grammes; les noms exprimant le rapport des quantités. J'ai choisi ces deux exemples, parce qu'on en a fait le sujet d'une objection à laquelle je porterai remède dans la suite de ce travail.

« Pour en revenir au système américain proposé (1), on peut lui objecter qu'il applique arbitrairement à une nouvelle série de poids les noms d'un autre système qui est celui actuellement en usage. Nous pharmaciens, nous avons trop à nous plaindre de la confusion apportée dans nos officines par des préparations identiques de nom mais différentes par leur composition et leurs propriétés, pour ne pas craindre une difficulté semblable créée par des poids de valeurs différentes, portant le même nom. Pour remédier à cette ambiguïté, on a proposé de placer le mot *new* devant les noms de l'échelle nouvelle; mais l'expérience prouve l'inefficacité de cette proposition, de même que le mot *fluid* ajouté à l'once-mesure, est rarement employé malgré la différence matérielle qui existe entre cette once et l'once-poids. »

« Un autre avantage d'une nouvelle nomenclature adaptée à une nouvelle série de poids, serait l'abolition de ces crochets et doubles crochets emblématiques (3 et 3̄) souvent mal figurés et qui obligent à recourir au médecin qui les a formés. »

« Aux Français revient l'honneur d'avoir établi une base hors de laquelle aucun système ne peut être parfait et, sur cette base, d'avoir fondé un système décimal de poids et mesures. Leurs poids sont des *milligrammes*, *centigrammes*, *décigrammes*, *grammes*, *décagrammes*, *hectogrammes*, *kilogrammes* et *myriagrammes*.

« Je propose à mes collègues d'adopter ce système, en réduisant de huit à quatre le nombre des poids; on y trouverait l'avantage d'abolir les noms de *décigrammes* et de *décagrammes* qu'il est trop facile de confondre, et d'avoir des lettres initiales différentes pour chacun des autres, ainsi :

(1) Il a également été proposé en Angleterre.

| | |
|---------------|--------------------------------|
| C. G. | représenterait le centigramme. |
| G. | — le gramme. |
| H G. | — l'hectogramme. |
| M G. | — le myriagramme. |

« Ces multiples suffiraient pleinement pour tout ce qu'on peut prévoir. Ce serait d'ailleurs mettre en pratique notre système de *dollars* et de *cents* : quoique l'échelle complète de nos monnaies comprenne aussi des *aigles* et des *dimes*, on en entend rarement parler, les premiers suffisant aux transactions ordinaires.

« Outre mon désir de coopérer à tout ce qui tend à favoriser ce système qui convient à la fois aux commerçants et aux savants, je voudrais abolir pour la pharmacie, l'usage des mesures de capacité; mais je connais trop bien la tenacité qui nous attache aux anciennes coutumes, pour essayer de le faire à présent. Je citerai cependant quelques uns des avantages qui militent en faveur de la substitution des poids aux mesures. »

« 1° Les poids offrent une plus grande précision; dans une mesure, il faut ajouter une certaine quantité de liquide pour que l'augmentation de volume devienne appréciable.

« 2° Le poids est indépendant de la température; dans une mesure, la quantité d'un liquide varie avec sa dilatation.

« 3° Sous le double rapport de la facilité et de la propreté, l'avantage du poids sur la mesure est pratiquement démontré, particulièrement pour les baumes, les huiles et les autres fluides visqueux, qui exigent un certain temps pour leur transvasement, et aussi à cause du temps et du travail nécessaires pour nettoyer la mesure et la rendre propre à servir pour un autre liquide.

« Si contrairement à mon opinion une série de mesures de capacité était jugée indispensable, je proposerais de faire un choix dans les mesures françaises et de prendre

| | |
|--|--------------------------------|
| Le centilitre qui contient. | environ 2 3/4 dragmes fluides. |
| La litre, contenant 100 centilitres. | — 2 pintes. |
| L'hectolitre ou 100 litres. | — 26 gallons. » |

Je ne sais quel a été le résultat des propositions précédentes, faites à l'Association pharmaceutique des Etats-Unis; mais il me suffit d'avoir montré que nous ne sommes pas seuls à reconnaître la supériorité de notre système métrique : quant à l'inconvé-

nient que présente, pour la pharmacie, la similitude presque complète des termes *décigramme* et *décagramme*, il est très-réel; mais nous avons, de nous mêmes, cessé de nous en servir, et sans que le système métrique en soit le moins du monde altéré dans sa généralité, nous nous bornons à recommander aux médecins de n'employer que les dénominations de *milligramme*, *centigramme*, *gramme* et *kilogramme*.

Les milligrammes se comptent de 1 à 9; le 10^e milligramme égalant 1 centigramme.

Les centigrammes se comptent de 1 à 99; le 100^e centigramme égalant 1 gramme.

Les grammes se comptent de 1 à 999; le 1000^e gramme égalant le kilogramme pour les solides, et le litre pour les eaux.

Nous n'admettons aucun signe conventionnel et nous recommandons que les quantités soient exprimées en toutes lettres.

En nous bornant ainsi à l'emploi d'un petit nombre de multiples, nous n'altérons pas plus le système métrique que l'arpenteur qui n'emploie que le *centiare*, l'*are* et l'*hectare*, ou qui calcule les distances par *mètres*, *hectomètres* et *kilomètres*.

Pas plus que le marchand de vins qui emploie le *décilitre*, le *litre* et l'*hectolitre*.

Ou que le grainetier qui se contente du *litre*, du *décalitre* et de l'*hectolitre*.

Avec cette liberté laissée à chacun de n'appliquer à son industrie que la partie du système décimal qui lui est nécessaire, nous n'hésitons pas à conclure qu'aucun autre ne lui est comparable pour la simplicité, la facilité de l'emploi et la promptitude des calculs.

Je n'abuserai pas plus longtemps de la patience de l'Assemblée en l'entretenant de l'attaque plus qu'intempestive dont cette belle conception a récemment été l'objet. Je me borne à dire qu'il n'est pas donné à l'homme d'atteindre, en quelque science que ce soit, à la certitude absolue et que, recommençât-on la mesure du méridien terrestre, nul ne pourrait affirmer que le nouveau résultat fut préférable à l'ancien. *Ne touchez pas à la Reine*, disent les Espagnols; *gardons-nous de toucher au Mètre*.

*Note sur la solidification instantanée du Baume de Copahu
et de la Térébenthine.*

Par M. RABOT.

Dans la séance du mois de mai dernier, M. Roussin a présenté à la société de Pharmacie quelques observations relatives à la solidification du baume de copahu et à l'influence de l'hydratation du baume sur le résultat.

Les expériences de M. Roussin permettent d'expliquer la non solidification de certains baumes de copahu et de se mettre à l'abri de cet inconvénient ; seulement nous ne pensons pas qu'on puisse indifféremment employer la chaux ou la magnésie pour solidifier le copahu.

Dans certains états pathologiques de la vessie, les sels calcaires peuvent être nuisibles.

Le procédé indiqué par notre savant confrère laisse en outre subsister pour la pharmacie l'obligation d'avoir à l'avance et souvent en pure perte, du copahu solidifié qui, à la longue, aura perdu toute son huile essentielle, c'est-à-dire une partie de ses propriétés.

Nous pensons être utile aux pharmaciens qui emploient rarement ce produit, en leur faisant connaître un procédé qui permet d'obtenir en quelques minutes le copahu solidifié en très-bonne consistance pour la préparation des pilules ; depuis longtemps nous employons ce moyen qui nous a toujours très bien réussi :

Pr. Copahu pur. Q. V.
Magnésie calcinée. 1/16°

mélangez dans une capsule après avoir légèrement hydraté la magnésie par l'aspersion de quelques gouttes d'eau (proportion : 1 dixième environ du poids de la magnésie).

Plongez la capsule dans l'eau bouillante et agitez le mélange en le tenant ainsi au bain-marie pendant quelques minutes.

Le mélange prend rapidement une consistance épaisse et, lorsque la combinaison paraît complète, il suffit de la verser

dans un mortier et d'y incorporer vivement les poudres, cubèbes ou autres, indiquées par la formule.

On obtient ainsi une masse pilulaire excellente sans aucune addition de substances inertes; cependant, lorsque les pilules ne doivent être formées que de copahu solidifié il est bon d'y incorporer une poudre inerte afin de faciliter la désagrégation dans l'estomac.

Si l'on portait la dose de magnésie à 1 dixième, on obtiendrait une masse pilulaire tellement ferme qu'elle devient cassante par le refroidissement.

La solidification instantanée que nous indiquons s'explique par la plus grande facilité de combinaison de la résine du copahu (acide copahuvique) à une température d'environ 50°, température qui n'altère en rien les propriétés du médicament.

Ce procédé s'applique également bien à la térébenthine :

Avec 1 dixième de magnésie calcinée on obtient une solidification complète, qui permet d'employer la térébenthine avec toutes ses propriétés au lieu de la térébenthine cuite qui en a perdu la majeure partie.

Dans la térébenthine cuite, en effet, il y a eu soustraction de l'huile essentielle, qui reste en totalité dans la térébenthine solidifiée par la magnésie.

La thérapeutique trouvera certainement avantage à prescrire sous cette forme nouvelle un médicament doué de propriétés incontestables.

Examen du gaz contenu dans les vésicules des Fucus vésiculosus et nodosus.

Par M. Ernest BACDRIMONT.

Ayant eu l'occasion de passer quelque temps à Saint-Malo, j'en ai profité pour entreprendre certaines recherches analytiques.

Je me suis occupé d'abord, de déterminer la nature et la composition du gaz contenu dans les vésicules des *Fucus vésiculosus* et *nodosus*, si abondants sur les rochers qui environnent

cette ville, et qui sont successivement submergés et exposés à l'air libre par le jeu continu des marées.

Ces plantes jouissent d'une existence en partie aquatique, en partie aérienne, qui m'a paru devoir exercer quelque influence sur la composition de l'air renfermé dans leurs *aérocystes*. Pour m'en assurer, j'ai récolté à la marée basse une suffisante quantité de ces deux *Fucus*, et j'ai recueilli séparément leur gaz, en crevant sous une éprouvette pleine d'eau de mer les réceptacles aériens dont les frondes sont munies (1).

En mesurant ce gaz dans un tube gradué; le mettant ensuite en contact, d'abord avec de la potasse pour absorber l'acide carbonique, puis avec un cylindre de phosphore dans les conditions voulues pour l'absorption de l'oxygène, j'en ai déterminé ainsi la composition. Voici les résultats obtenus :

Gaz du Fucus vesiculosus. En le recueillant immédiatement après l'émersion de la plante, j'ai vu que 25^{cc},7 de ce fluide, aériforme n'ont rien abandonné à la potasse, et ont été réduits à 18^{cc},4 sous l'influence du phosphore. Ce résidu gazeux n'étant nullement inflammable et éteignant les corps en combustion a été considéré comme de l'azote pur. Les proportions précédentes, calculées pour 100 volumes, donnent :

| | |
|------------------|------|
| Oxygène. | 28,4 |
| Azote. | 71,6 |

Une deuxième analyse opérée sur 26^{cc},1 de gaz bien pur (2), a laissé 19^{cc},2 après l'action du phosphore; ou pour 100 volumes :

| | |
|------------------|------|
| Oxygène. | 26,5 |
| Azote. | 73,5 |

(1) C'est un travail assez pénible en raison de la résistance et de l'élasticité des parois de ces réceptacles; mais, soit par écrasement, soit par incision, j'ai pu obtenir, en moins de deux heures, jusqu'à 100^{cc} de gaz de chacun de ces *Fucus*.

(2) J'ai toujours pris la précaution de ne perforer que des vésicules saines, sans solutions de continuité; autrement celles qui sont déchirées ou trouées par les mollusques qui s'y attachent auraient abandonné de l'air ordinaire.

La moyenne de ces deux analyses conduit à :

| | |
|------------------|-------|
| Oxygène. | 27,45 |
| Azote. | 72,55 |

Gaz du Fucus nodosus. Les réceptacles assez volumineux de ce fucus permettent d'opérer plus facilement le dégagement du gaz qui les gonfle. En analysant celui-ci à l'aide des moyens précédemment indiqués, j'ai reconnu que 24^{cc},2 de gaz ont laissé 17^{cc},5 d'azote, ou, pour 100 volumes :

| | |
|------------------|-------|
| Oxygène. | 27,69 |
| Azote. | 72,31 |

On voit par là que les *aérocystes* des *Fucus vésiculosus* et *nodosus*, sont remplis d'un fluide aériforme exempt d'acide carbonique et présentant presque exactement la même composition dans ces deux espèces végétales, recueillies dans les mêmes circonstances.

En dehors de ce fait assez remarquable, on observe encore que les proportions d'oxygène et d'azote que donne l'analyse, ne sont ni celles de l'air libre, ni celles de l'air dissous dans l'eau de mer, mais qu'elles sont intermédiaires entre ces deux extrêmes. En effet, comme on le sait, l'air ordinaire contient 21 pour 100 d'oxygène; celui que l'eau de mer retient en dissolution en renferme 33 pour 100. Or l'air des *Fucus* en présente 27,5 pour 100.

On peut se demander à quoi est due cette proportion mixte d'oxygène et d'azote. Le gaz des *aérocystes* est-il pris successivement par la plante à l'air dissous dans l'eau et à celui de l'atmosphère? Ou bien cet excès d'oxygène provient-il de la réduction incessante de l'acide carbonique pendant la respiration végétale? Ou enfin, les tissus de ces *Fucus* agissent-ils sur l'air de l'eau en l'extrayant de celle-ci à la manière des appareils branchifères, l'excès d'oxygène s'échappant ensuite par endosmose? Il paraît difficile d'opter entre ces trois opinions, l'expérimentation n'étant guère possible à ce sujet.

Voici cependant quelques observations qui font voir les modifications que cet air éprouve dans sa composition lorsque ces végétaux sont placés dans des conditions nouvelles.

Analyse du gaz des fucus vésiculosus et nodosus, après l'expo-

sition prolongée de ces plantes à l'air libre. Le *Fucus vésiculeux* ayant été abandonné tout humide au contact de l'air pendant trois jours entiers, et son gaz ayant été recueilli ensuite, celui-ci la aissé 22^{cc},6 d'azote sur 27^{cc},1 de gaz mis en expérience, ce qui correspond, pour 100 volumes, à :

| | |
|------------------|-----------|
| Oxygène. | 16,61 |
| Azote. | 83,39 (1) |

Le même genre d'essai ayant été pratiqué sur le gaz des deux *Fucus* après leur complète dessication à l'air pendant dix-huit jours, j'ai reconnu que 29^{cc},2 de gaz du *Fucus vésiculeux* ont fourni un résidu de 24^{cc},8 d'azote soit : $\text{oxygène} = 15,04$ pour 100, et que 21^{cc},1 de celui du *Fucus nodosus* ont laissé 19^{cc},4 d'azote, ou : $\text{oxygène} = 9,1$ pour 100.

Dans ces expériences, l'action préalable de la potasse n'a jamais dénoté la présence d'une quantité sensible d'acide carbonique, les proportions d'oxygène diminuant cependant d'une façon remarquable. Cette diminution si marquée est-elle due à une combustion lente ou à un phénomène osmique? L'absence de l'acide carbonique paraît répondre négativement à la première question. Quant à la deuxième, j'ai essayé de la résoudre en plaçant plusieurs frondes vésiculeuses des deux *Fucus* sous une éprouvette pleine d'air ordinaire. Après vingt-quatre heures de contact, j'ai analysé celui-ci; mais aucune action sensible ne s'était encore manifestée, puisque j'obtins exactement 21 pour 100 d'oxygène.

Ayant prolongé le séjour de ces plantes pendant deux semaines dans cette atmosphère confinée, je me suis assuré ensuite de sa composition. L'analyse m'a démontré que l'oxygène de l'air extérieur au végétal, avait été totalement transformé en acide carbonique. De plus, en analysant à son tour, le gaz des vésicules des *Fucus* ainsi emprisonnés, j'ai vu que ce gaz était de l'azote presque pur. (Il ne contenait que des traces d'o-

(1) On trouve dans l'*Annuaire de chimie* de M. Millon (1848, p. 391) une analyse du gaz du *fucus vesiculosus* faite par M. Reiset. Ce savant chimiste y a constaté 19,07 pour 100 d'oxygène. Il est probable que cette analyse ne fut pas faite immédiatement après la récolte de la plante.

xygène et pas de gaz carbonique). Voici les chiffres donnés par les expériences faites sur l'air confiné avec les plantes :

| | F. vesiculosus. | | Moyenne pour 100. |
|---|-----------------|-------|--|
| | cc. | cc. | |
| Gaz mesuré. | 41,6 | 117 | } $\text{CO}_2 = 19,05$ } $\text{Az} = 80,95$ |
| Gaz restant après l'action de la potasse. . . . | 33,6 | 95 | |
| id, id. du phosphore. . . . | 33,6 | 95 | |
| | F. nodosus. | | Moyenne pour 100. |
| Gaz mesuré. | 100 | 118,5 | } $\text{CO}_2 = 17,05$ } $\text{Az} = 82,95$ |
| Gaz restant après l'action de la potasse. . . . | 91 | 98 | |
| id. id. du phosphore. . . . | 91 | 98 | |

Les 2^e, 3 du gaz des aérocystes du *Fucus vésiculeux*, et les 4^e du gaz des vésicules du *Fucus nodosus* n'ont rien cédé à la potasse ni au phosphore.

D'après ces résultats, on doit penser que les aérocystes des *Fucus* précités sont le siège d'un phénomène osmique assez curieux, puisqu'on les voit perdre tout leur oxygène au contact de l'air libre, et ne retenir que leur azote sans permettre, en aucune façon, l'entrée de l'acide carbonique.

Des organismes divers contenus dans les urines pathologiques.

Par M. LÉON DAILLE.

On a peu étudié jusqu'ici la nature des animalcules qui se trouvent dans les urines de certains ordres de maladies.

Golding-Bird mentionne bien le *Vibrio lineola*, mais là se borne toute description de ce genre d'infusoires. M. A. Béchamp, dans un mémoire lu à l'Académie le 4 avril 1864, avait fait pressentir que l'urine reconnaissait pour cause de sa décomposition certains organismes microscopiques. Dans une note récente insérée dans le *Journal de pharmacie et de chimie*, octobre 1865, il donne les résultats qu'il a obtenus en examinant chimiquement l'urine normale putréfiée, sans doute, par ces organismes. Mes observations sur ce sujet ont pour objet les urines émises par des malades et différent sous ce rapport seulement de celles faites par l'éminent professeur de la Faculté de Montpellier. Dès l'année 1859, j'examinais les urines de cal-

culeux à l'hôpital Saint-Antoine, à Paris, et je voyais sous le microscope, en regardant certaines d'entre elles, des points mobiles s'agiter très-peu, mais je n'y prêtais pas d'abord attention et attribuais ces mouvements à des aberrations ou des secousses imprimées à l'appareil lui-même. Lors de la publication des mémoires de M. Pasteur sur les fermentations, l'idée me vint d'examiner si ces animalcules ne seraient point vivants et si ce que j'avais vu autrefois ne se trouvait pas être de véritables infusoires.

Appliquant, au commencement de 1865, un objectif amplifiant mille fois, aux recherches de ces animaux, je ne tardai pas à rencontrer des urines contenant à un temps très-rapproché de leur émission, une certaine quantité de vibrions.

Tous mes soins consistèrent au début à bien constater leur mouvement; après quoi je dessinaï leur figure; c'est leur description, celle de six espèces que je fais connaître aujourd'hui.

Le volume de ces animaux ne dépasse pas un millième de millimètre, les plus forts sont d'un volume au-dessous du demi-millième de millimètre. Toutes les urines de malades n'en contiennent pas; j'ai remarqué que les personnes atteintes d'affections des voies aériennes présentaient toujours à peu près des infusoires immédiatement ou très-peu de temps après l'émission de l'urine.

1° Celui qui m'a démontré le mouvement propre le plus sûr et qui m'a permis d'affirmer la présence de ces organismes dans l'urine pathologique récente, était constitué par deux sphérules réunies entre elles par un trait d'union, long à peu près comme deux diamètres des sphérules.

Avec les objectifs et oculaires donnant 600 diamètres, on l'apercevait comme un point de ponctuation; si j'ajoutais l'oculaire donnant 400 diamètres en plus, le centre de la sphérule paraissait éclairé, sans apparence d'organisation; enfin je regardais à la loupe donnant seize amplifications sur les mille, ce qui faisait 16,000 diamètres; cet animalcule m'apparut de la grosseur de deux petits grains de moutarde noire.

Son mouvement qui procède tantôt d'une sphérule tantôt de l'autre, se combine et se traduit quelquefois en un mouve-

ment de rotation autour d'un axe perpendiculaire à la longueur de l'infusoire.

Ce vibrion très-rudimentaire a été le point de départ de recherches subséquentes qui m'ont permis de trouver d'autres formes caractéristiques, ce qui expliquerait les différentes sortes de fermentations qui peuvent s'établir au sein de ces urines, et peut-être aussi la variation du vibrion parallèle à celle de la maladie ou pestilentielle ou organique, chaque fois que la maladie reconnaîtrait pour origine une décomposition interne ou une intoxication par la voie pulmonaire ou peut-être stomachale.

2° Un autre vibrion ayant $1/2$ millième de millimètre est encore constitué par une sphérule seule, armée d'une queue filiforme qu'il agite vivement; sa queue varie de deux à cinq fois le diamètre de la sphérule (ou longueur). Ces corpuscules sont isolés et ne se réunissent pas pour former une union intime, il n'en est pas de même de l'espèce précédente dont plusieurs se ressemblent et s'accolent pour former un tout mouvementé.

L'air paraît indispensable à leur vie ou à la manifestation de leur mouvement, car ils s'animent de plus en plus lorsqu'ils sont sur le porte objet; au début ils sont inanimés ou pourvus d'un mouvement si faible qu'on ne l'aperçoit pas d'abord.

3° L'infusoire le plus répandu et que l'on retrouve dans les urines putréfiées est réduit à une simple sphérule rudimentaire mobile.

Ces vibrions furent déjà signalés par un médecin qui leur attribua la cause de certaines affections cutanées.

4° Cette espèce atteint à peine le volume d'un millième de millimètre; elle est ovoïde et présente un hile à l'une de ses extrémités et quelquefois deux.

Je l'ai trouvée mêlée à des cristaux rhomboédriques d'acide urique; la première espèce se trouvait mêlée à un dépôt de phosphate ammoniaco-magnésien prismatique. On pourrait nommer *vibrio obovata* la quatrième espèce.

5° Cette espèce est assez remarquable par sa forme plus compliquée que celle des autres. Ce vibrion offre une partie sphérique, puis un appendice assez gros et se terminant brusquement.

La partie sphérique possède une saillie en mamelon. Ce vibron caractéristique se pourrait nommer *vibrio capitata*.

6° Cette dernière forme qu'on peut désigner sous le nom d'*anguiformis*, n'est pas le *V. lineola* de G. Bird ; ce qui en fait la différence, c'est le mouvement brisé que n'a pas le *V. lineola*, dont le mouvement est d'un seul arc très-peu infléchi ; tandis que le mouvement de l'*anguiformis* est décomposé en trois ou quatre brisures longitudinales. Enfin il est plus petit huit fois environ que le *V. lineola*.

Tous ces sujets ont été observés dans des urines deux ou trois heures après leur émission.

Je me crois obligé de faire cette communication pour deux motifs : En premier lieu, pour tâcher de diriger les recherches des chimistes ou des médecins vers l'examen des urines des cholériques. La coïncidence et l'analogie des animalcules retrouvés dans l'atmosphère des villes ou bourgades ravagées par l'épidémie avec ceux retrouvés dans les urines des malades, serait d'un grand poids pour établir la station du foyer de l'infection morbide. Je n'indique cette voie que comme une probabilité qui m'est dictée par la présence d'animalcules différents avec les cas nosologiques, et m'a fait penser qu'on pourrait arriver à la solution de ce problème scientifique.

En second lieu, la publication de M. Béchamp m'a prouvé que les êtres que j'avais aperçus n'étaient point imaginaires.

De la dextrine.

Par M. MUSCULUS.

Il règne au sujet de la dextrine une singulière confusion. M. Mulder l'a déjà signalée en faisant voir que plusieurs produits auxquels on donne le même nom, se comportent différemment avec certains réactifs. Généralement les traités de chimie, en parlant des propriétés de ce corps, disent qu'il ne se colore pas avec la teinture d'iode, puis ils indiquent des procédés de fabrication qui donnent des produits se colorant fortement avec l'iode en rouge violet.

C'est en prenant leur définition à la lettre que j'ai trouvé, il y a cinq ans :

1° Que la matière amylacée, sous l'influence de la diastase et des acides minéraux étendus, se dédouble en glucose et dextrine et ne se convertit pas d'abord en dextrine puis en glucose comme on l'avait cru jusqu'alors; 2° Que ce dédoublement a lieu dans le rapport de 1 partie de glucose pour 2 parties de dextrine; 3° Que la diastase n'a pas d'action sur la dextrine.

Ces résultats étant en opposition avec les théories professées par M. Payen, ce savant a cherché à les combattre (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 31 décembre 1861, et *Annales de chimie et de physique*, quatrième série, t. IV, 1865), et est arrivé à la conviction, grâce à la confusion dont je viens de parler, que mes conclusions étaient inadmissibles. Dans ces deux mémoires, il n'est tenu nul compte de la coloration avec l'iode : la gommeline du commerce qui se colore fortement avec ce réactif, est appelée dextrine, aussi bien que la substance que l'on trouve dans une infusion de malt après la fermentation et qui ne se colore pas du tout.

Il importe donc, pour faire cesser ces contradictions, de bien définir le corps qui provient du dédoublement de l'amidon et que j'ai appelé dextrine; puis, de faire ressortir les différences qui existent entre elle et les produits du commerce auxquels on donne à tort le même nom et qui ne sont, en réalité, que des mélanges de glucose, de matière amylacée et de véritable dextrine.

Pour préparer la dextrine, on fait bouillir de la fécule avec de l'acide sulfurique dilué jusqu'à ce que le mélange ne prenne plus aucune coloration bleue ou rouge avec l'iode, l'on y introduit alors de la levûre de bière bien lavée, après avoir saturé l'acide, et quand la fermentation a complètement cessé, on filtre et on évapore. Le résidu est traité à plusieurs reprises par l'alcool absolu bouillant, puis renfermé dans un flacon bien bouché.

La dextrine ainsi préparée, présente l'aspect d'une matière gommeuse qui attire fortement l'humidité de l'air, elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool la précipite de cette solution, mais en dissout une certaine quantité, elle ne forme pas de précipité

avec le sous-acétate de plomb. Elle ne produit aucune combinaison colorée avec l'iode, sa solution aqueuse prend avec ce réactif la même teinte que l'eau distillée.

En dissolution dans l'eau, elle dévie fortement à droite le plan de la lumière polarisée. Son pouvoir rotatoire est à peu près triple de celui de la glucose. Cela explique pourquoi la matière sucrée du malt, dont on a fait à tort une espèce particulière de sucre sous le nom de maltose, a un pouvoir rotatoire à droite qui est à celui de la glucose comme 3 est à 2. Cette maltose n'est qu'un mélange de glucose et de dextrine.

La dextrine ne réduit pas le tartrate cupropotassique. Quand on la fait bouillir avec de l'eau acidulée d'acide sulfurique, elle se transforme en glucose, mais très-lentement. En opérant en vase clos à la température de 108°, température que l'on obtient facilement dans un bain fait avec une solution saturée et bouillante de chlorure de sodium, l'opération marche plus vite, mais, même dans ce cas, l'on est obligé de chauffer pendant quatre heures pour avoir une transformation complète. Il résulte de cette propriété que, dans la saccharification de la fécule par l'acide sulfurique, si on ne la fait pas bouillir assez longtemps, on trouve moins de glucose qu'elle ne peut en donner et, partant, l'on évalue trop haut la proportion produite par la diastase.

D'après M. Payen (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 30 décembre 1861) il suffit d'une ébullition à l'air libre prolongée pendant trois heures et demie à cinq heures avec 3/100 d'acide sulfurique pour avoir une saccharification complète. La preuve que l'on n'obtient pas de cette façon toute la glucose que la fécule peut donner, est fournie par M. Payen lui-même : le produit qu'il a obtenu par ce procédé, contenait 83,6 pour cent de glucose, tandis qu'en remplaçant l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique, la proportion de sucre s'est élevée à 85,5.

La diastase n'a aucune action sur la dextrine.

Cela résulte déjà du fait suivant qui se trouve relaté dans mon premier mémoire et que je vais rappeler ici :

Quand on met de la fécule en contact avec la diastase à une température convenable, il se forme des quantités de glucose de plus en plus grandes, jusqu'à ce que la liqueur, essayée avec

l'iode, ne se colore plus ni en bleu ni en rouge ; à partir de ce moment la saccharification cesse, quoiqu'il ne se soit produit encore que le tiers de la glucose que la fécule ajoutée peut fournir, mais elle recommence dès que l'on remet de nouveau de la fécule. L'expérience réussit très-bien si l'on met la fécule gramme par gramme dans environ 100 centimètres cubes de solution de diastase obtenue en épuisant par de l'eau tiède une trentaine de grammes de malt en poudre.

D'après cela, il est clair que la diastase n'agit que sur le corps qui a la propriété de former une combinaison bleue ou rouge avec l'iode, mais point sur la véritable dextrine.

Cette expérience montre aussi que si l'on ne tient pas compte de la coloration avec la teinture d'iode, en arrêtant l'opération pendant que cette coloration se produit encore, l'on n'obtient pas toute la glucose que la diastase peut fournir.

En rapprochant cette cause d'erreur de celle que j'ai signalée en parlant de l'action de l'acide sulfurique, l'on comprendra facilement pourquoi M. Payen a obtenu avec la diastase depuis 17 jusqu'à 52 pour cent de la glucose qu'une même quantité de fécule peut donner.

M. Payen pense que c'est la présence de la glucose qui empêche l'action de la diastase sur la dextrine.

Pour répondre à cette objection, j'ai mis de la dextrine pure avec une solution de diastase préparée comme il vient d'être dit.

Cette solution contenait moins de 0^{re},5 de glucose pour 100^{re}, par conséquent une quantité très-faible ; malgréce la il ne s'est point produit de nouvelle glucose.

J'ai voulu aller plus loin et opérer avec de la diastase pure. En conséquence j'en ai préparé par le procédé de M. Payen et je l'ai mise à digérer avec la dextrine. Le résultat a été le même. Il est vrai que cette diastase n'avait plus guère d'action même sur la fécule ; l'alcool que l'on emploie pour l'isoler, paraît avoir la propriété de la coaguler comme si c'était de l'albumine. Quoi qu'il en soit, le magna que j'ai obtenu était insoluble dans l'eau et à peu près inerte. Il est probable que le procédé de préparation décrit dans les traités de chimie n'est pas le même que celui employé par MM. Payen et Persoz, puisque ces chimistes

ont pu saccharifier avec une partie de ce corps jusqu'à 2000 parties d'amidon.

En faisant fermenter un mélange de glucose et de dextrine avec de la levure de bière bien lavée, la dextrine n'est pas attaquée, on la retrouve intacte dans la liqueur; mais si l'on y ajoute une infusion de malt, une partie de la dextrine fermente également. M. Payen croit que c'est la diastase qui agit dans ce cas. Il n'en est rien cependant; car on obtient le même effet avec une infusion préalablement bouillie et où, par conséquent, la diastase a été coagulée, et même avec une décoction d'orge non germé dans laquelle il n'y a pas de diastase du tout.

Examinons maintenant les différents produits du commerce également désignés sous le nom de dextrine.

En traitant la fécule par la diastase et en arrêtant l'opération au moment où la dissolution paraît être complète, mais où la liqueur prend encore avec l'iode une teinte intense d'un rouge violet, on obtient un mélange de glucose, de dextrine et de matière amylacée non encore décomposée.

En effet : le produit réduit la liqueur cupropotassique, indépendamment de la réduction produite par la solution de diastase elle-même, ce qui prouve la présence de la glucose.

Une solution concentrée, traitée par l'alcool absolu jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité sensible, abandonne à ce véhicule de la glucose mêlée d'un corps très-hygrométrique, n'ayant aucune action sur la liqueur bleue, ne se colorant pas avec l'iode, ne donnant pas de glucose avec la diastase, et susceptible de se transformer en sucre par une ébullition prolongée avec l'acide sulfurique dilué. Ce corps est évidemment de la dextrine.

Enfin la coloration avec l'iode dénote la présence de la matière amylacée. Comme cette coloration est violette c'est-à-dire un mélange de bleu et de rouge, cela indique que la matière amylacée y existe sous deux états différents. En effet, en continuant l'action de la diastase, la réaction bleue disparaît et la matière ne se colore plus qu'en rouge pur. Puis, le corps qui prend cette teinte disparaît à son tour en produisant du sucre.

De sorte qu'on peut admettre que la fécule, sous l'influence de la diastase, se désagrége d'abord et devient soluble dans l'eau,

puis se transforme en une substance isomérique dont l'iodure est rouge au lieu d'être bleu, et finalement se dédouble en glucose et dextrine.

La soi-disant dextrine que l'on obtient en dissolvant de la fécule dans l'eau acidulée d'acide sulfurique et bouillante, est encore un mélange exactement semblable au précédent.

Il en est de même de la gommeline qui se prépare par la torréfaction de la fécule à laquelle on a ajouté une petite quantité d'eau acidulée d'acide chlorhydrique ou azotique.

C'est cette gommeline que M. Payen considère comme de la dextrine pure. Cela explique suffisamment pourquoi mes expériences lui paraissent singulières et inadmissibles.

M. Mulder établit des distinctions entre le produit obtenu avec l'acide sulfurique, celui préparé par la torréfaction et celui tiré du malt. Aucune de ces trois substances n'est de la dextrine pure : les deux premières en diffèrent parce qu'elles renferment encore de la matière amylacée ; elles se colorent en rouge violet avec l'iode. La troisième, en ce qu'elle précipite avec le sous-acétate de plomb, ce qui indique la présence d'une matière étrangère provenant de l'orge : de la gomme peut-être ?

L'action réductrice qu'elles exercent sur le tartrate cupropotassique, doit être attribuée à une certaine quantité de glucose qu'elles retiennent encore malgré les lavages à l'alcool. J'ai maintes fois observé qu'en opérant ainsi, le produit que l'on obtient, conserve toujours un goût sucré très-prononcé et fermente avec la levure de bière lavée. Le procédé que j'ai employé, qui est celui de M. Payen, donne les meilleurs résultats, et cependant on n'obtient jamais une dextrine chimiquement pure ; elle reste légèrement sucrée, aigre au goût et réduit un peu la liqueur bleue.

M. Mulder relate dans son ouvrage un fait qui, au premier abord, paraît contredire les résultats que j'ai obtenus. Il y est dit qu'en chauffant de l'empois à une température comprise entre 160° et 180°, la matière amylacée se transforme très-rapidement d'abord en dextrine puis en glucose.

En supposant qu'on puisse obtenir de cette façon une saccharification complète, rien ne prouve qu'il n'y a pas eu d'abord

dédoublément, puis hydratation de la dextrine elle-même, comme dans le cas où l'on fait agir l'acide sulfurique.

Mais les choses ne se passent pas précisément ainsi. J'ai mis 0^r,3 de fécule avec 3 centimètres cubes d'eau dans un tube de verre épais qui a été ensuite fermé à la lampe et chauffé dans un bain d'huile à une température comprise entre 160° et 180°, pendant une heure. Au bout de ce temps le tube a été brisé. Le liquide qu'il renfermait était coloré en brun et répandait une forte odeur de caramel, il ne se colorait plus avec l'iode ni en bleu ni en rouge, mais il précipitait abondamment avec l'alcool.

J'en ai conclu qu'il s'était effectivement produit de la glucose mais qu'elle s'était décomposée au fur et à mesure de sa formation, car, on sait que ce corps ne résiste pas à une température de 140°; que la matière amylacée avait disparu, et que la liqueur renfermait de la dextrine. Pour connaître la proportion de cette dernière, le mélange a été étendu d'eau et essayé avec la liqueur bleue, puis additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique et soumis à une température de 108° pendant quatre heures. Après ce temps il a été essayé de nouveau. La différence entre les deux titres représentait la quantité de glucose formée aux dépens de la dextrine. Cette quantité a été de 0^r,18, c'est-à-dire exactement les deux tiers de la glucose que 0^r,3 de fécule peuvent donner.

L'expérience a été répétée dans les mêmes conditions, mais en laissant le tube dans l'huile pendant le double de temps, c'est-à-dire pendant deux heures. Le liquide avait une couleur plus foncée, mais la quantité de dextrine était la même.

Il résulte de là que la dextrine n'est pas saccharifiée dans cette circonstance et que la glucose qui se forme ne peut provenir que de la matière amylacée. Donc cette matière est décomposée par l'eau seule à 170°, comme elle l'est par la diastase à 70° en glucose et dextrine dans le rapport de 1 partie de la première pour 2 de la seconde.

SOCIÉTÉS SAVANTES.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

Sur un alcool nouveau dans lequel une partie du carbone est remplacée par du silicium.

Par MM. C. FRIEDEL et J. M. CRAFTS.

On sait que le stantétréthyle (biéthyle stannique) de M. Frankland (1), soumis à l'action de l'iode ou de l'acide chlorhydrique, échange une ou plusieurs molécules d'éthyle contre autant d'atomes d'iode ou de chlore, avec formation d'iodure ou d'hydrure d'éthyle.

Le silicium-éthyle, que nous avons fait connaître il y a deux ans (2), se comporte d'une manière tout à fait différente qui l'éloigne des combinaisons organométalliques, et le rapproche au contraire des hydrocarbures saturés.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans un matras plongé dans de l'eau froide et renfermant du silicium-éthyle, on voit d'abord le liquide se colorer en jaune, puis se décolorer subitement avec un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. Il n'y a pas de chlorure d'éthyle mis en liberté. Si l'on interrompt l'opération au bout d'un temps assez court, pour soumettre ensuite les produits à la distillation fractionnée, et si l'on fait agir de nouveau le chlore sur les parties bouillant au-dessous de 160 degrés, en répétant à plusieurs reprises ce traitement, on finit par obtenir une quantité notable de produits chlorés bouillant principalement entre 180 et 220 degrés. Nous espérons pouvoir isoler facilement de ce mélange le silicium-éthyle monochloré. Toutefois, après un assez grand nom-

(1) *Proceedings of the Royal Society*, t. IX, p. 672, et *Répertoire de Chimie pure*, t. I, p. 416.

(2) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 592 ; 1863.

bre de distillations, nous n'avons obtenu qu'une petite quantité d'un liquide bouillant vers 185 degrés et présentant une composition qui répondit à la formule



La portion la plus considérable du produit passait à la distillation entre 190 et 195 degrés, et donnait à l'analyse des nombres se rapportant exactement à un mélange à équivalents égaux de silicium-éthyle monochloré et de silicium-éthyle bichloré. Il paraît y avoir là un fait analogue à celui que M. Raner a signalé pour les bromures d'éthylène et de propylène (1).

Les proportions distillant à une température plus élevée se rapprochaient de la composition du silicium-éthyle bichloré. On était d'ailleurs obligé de s'arrêter dans la distillation vers 230 degrés. Les liquides restant dans le ballon à cette température commençaient à se décomposer en brunissant et en émettant des vapeurs chlorhydriques mélangées d'un corps combustible chloré.

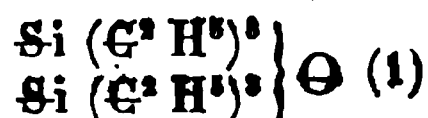
En présence des difficultés que présentait la séparation des divers chlorures formés, nous avons pensé qu'il valait mieux chercher à transformer ces derniers en d'autres produits, avec lesquels on pouvait espérer un meilleur résultat. Après de longs tâtonnements, nous sommes, en effet, parvenus à isoler de la manière suivante deux composés dérivés du silicium-éthyle monochloré.

Nous avons chauffé les portions du produit bouillant de 180 à 200 degrés avec de l'acétate de potasse et de l'alcool dans les tubes scellés. Il faut une température assez élevée pour déterminer la réaction, mais c'est ce qui permet d'arriver à la séparation des deux chlorures. Le silicium-éthyle bichloré est attaqué le premier, et en ne dépassant pas la température de 130 à 140 degrés, on peut, au milieu des produits formés, retrouver le silicium-éthyle monochloré.

Pour cela, on ajoute beaucoup d'eau au contenu du tube, formé d'une solution alcoolique qui baigne un mélange de chlorure et d'acétate de potassium. Il se sépare un liquide hui-

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. I, p. 203.

leux qu'on lave encore une ou deux fois à l'eau, et qu'on traite ensuite par l'acide sulfurique concentré. Le silicium-éthyle et ses dérivés chlorés sont insolubles dans cet acide, tandis que l'acétate qui a pu prendre naissance et l'oxyde de silicium-triéthyle



provenant de l'action de l'acétate de potasse sur le silicium-éthyle bichloré y sont solubles. La partie insoluble est décantée, lavée à l'eau, séchée et distillée. Les portions passant à la distillation entre 180 et 190 degrés, et presque tout distille maintenant à cette température, sont enfermées de nouveau dans un tube, avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, et chauffées cette fois à 180 degrés pendant quelques heures. Après ce temps, on trouve au fond du tube un dépôt de chlorure de potassium; lorsqu'on brise la pointe du tube, on ne remarque pas, comme après la première opération, le dégagement d'un gaz. On sépare le produit à l'aide de l'eau; on le traite par l'acide sulfurique pour séparer le chlorure qui a pu échapper à la réaction; on décante soigneusement l'acide sulfurique et on le verse dans une fiole renfermant de l'eau en assez grande quantité pour que le mélange ne s'échauffe pas trop. Il se sépare un liquide qui, lavé et desséché, bout presque en totalité de 208 à 214 degrés. Il possède une légère odeur étherée et acétique, et brûle avec une flamme éclairante, en répandant des fumées blanches de silice.

C'est le silicium-éthyle monochloré, dans lequel le chlore est remplacé par le résidu monoatomique oxacétyle de l'acétate de potasse, ou encore un éther acétique, dans lequel le résidu $\text{SiC}^2\text{H}^{10}$ joue le rôle de radical monoatomique :



En traitant ce produit à 120 ou 130 degrés par une solution

(1) Ce corps s'obtient encore dans diverses circonstances, entre autres dans la préparation même du silicium-éthyle. Nous en ferons l'objet d'une communication spéciale.

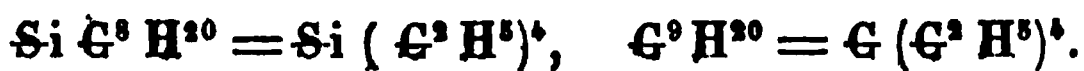
de potasse dans l'alcool étendu (on ne réussit pas avec une solution aqueuse, même en chauffant à 180 degrés pendant quelques heures), on le transforme en un liquide d'une odeur camphrée, insoluble dans l'eau, bouillant vers 190 degrés, et présentant une composition qui répond à la formule



c'est l'hydrate correspondant à l'acétate employé. Le sodium s'y dissout avec dégagement d'hydrogène et formation d'une matière d'apparence gélatineuse que l'eau décompose en régénérant le composé primitif et en devenant alcaline.

Dans l'eau qui a servi à séparer ce produit de la solution alcoolique de potasse, il est facile de retrouver de l'acétate de potasse, en saturant l'excès de potasse par l'acide chlorhydrique, évaporant et reprenant par l'alcool absolu. Ce dissolvant abandonne, après évaporation, de l'acétate de potasse.

De tous ces faits il ressort une analogie frappante entre le silicium-éthyle et les hydrocarbures saturés de la série $\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$. L'atome de silicium que le premier de ces corps renferme fonctionne comme le ferait un atome de carbone; il paraît être retenu par le carbone avec une énergie comparable à celle qui dans un hydrocarbure unit les atomes de carbone eux-mêmes. Pour l'en séparer, comme pour rompre la chaîne fondamentale d'un hydrocarbure, il ne faut pas moins que les actions oxydantes les plus énergiques. D'un autre côté, le nombre des atomes d'hydrogène contenus dans le silicium-éthyle est ce qu'il serait dans l'hydrure de nonyle, c'est-à-dire dans l'hydrocarbure saturé renfermant le même nombre d'atomes tétratomiques :



Nous ne voulons pas exprimer par ces formules que l'analogie se poursuive dans la constitution même des deux corps, quoique rien ne prouve qu'il ne puisse exister un hydrure de nonyle constitué comme l'indique le dernier symbole. Mais les rapprochements numériques précédents et le parallélisme des réactions du silicium-éthyle et de son dérivé monochloré avec

celles des hydrures décrits par MM. Pelouze et Cahours dans leur *Étude sur les pétroles d'Amérique* (1) suffiront pour nous autoriser à désigner l'alcool nouveau et l'acétate qui lui a donné naissance par les noms d'*hydrate* et d'*acétate de siliconyle*.

EXTRAIT DU PROCÈS-VERBAL

*De la séance de la Société de pharmacie de Paris,
du 8 novembre 1865.*

Présidence de M. TASSART.

M. le secrétaire général donne la lecture de la Correspondance manuscrite qui comprend : 1° une lettre de remerciement de M. Gastinel, professeur de physique au Caire, nommé membre correspondant à l'étranger.

2° Une lettre de remerciements de M. Roucher, pharmacien principal militaire, nommé membre titulaire.

3° Une lettre de M. Rabot, pharmacien à Versailles et membre correspondant de la Société. Cette lettre est relative à la solidification instantanée du baume de copahu par la magnésie hydratée d'après le procédé de M. Roussin, mais avec l'indication de s'aider d'une élévation artificielle de température.

4° Une lettre de M. Benoît pharmacien à Joigny. Cette lettre relative à des modifications apportées à l'aréomètre de Nicholson et au laudanum de Sydenham, est renvoyée à l'examen de MM. Buignet et Mayet.

5° Un mémoire de M. Jennet, pharmacien aide-major, relatif à l'action de l'alun sur les eaux bourbeuses. Ce mémoire est renvoyé à l'examen de MM. Lefort, Roussin et Roucher.

6° Une lettre de M. Stanislas Martin, accompagnée d'un échantillon d'huile volatile extraite d'une variété de Clematite portant le nom de *Slan-Islan*.

7° Une lettre de M. Poullenc, membre honoraire, qui offre à

(1) *Comptes rendus*, t. LVI, p. 505; 1863.

la Société deux exemplaires d'une traduction en vers français des poésies de Pétrarque. Des remerciements au nom de la Société sont adressés M. Poullenc et les exemplaires déposés aux archives.

La Correspondance imprimée comprend :

1° Le journal de chimie médicale; 2° la Gazette médicale d'Orient; 3° l'*El restaurador farmaceutico*; 4° la Revue d'hydrologie médicale; 5° le journal de pharmacie et de chimie; 6° la Revue pharmaceutique de la Société argentine; 7° plusieurs numéros du dictionnaire de pharmacie espagnole; 8° le journal de pharmacie de Lisbonne; 9° un exemplaire du mémoire sur les champignons de M. Boudier pharmacien à Montmorency. Ce mémoire couronné par l'Académie de médecine est renvoyé à l'examen de M. Baudrimont; 10° Une note de M. Baudrimont relative au traitement du choléra par la médication alcaline; 11° Un exemplaire de la Pharmacopée suisse (renvoyé à M. Mayet).

M. Gautier de Claubry informe la Société que, pour des causes mal connues encore, des poissons sont morts à trois reprises différentes dans la Seine, au-dessous du grand égout collecteur d'Asnières. M. Bussy fait remarquer que l'huile de goudron de houille est rapidement mortelle pour ces animaux.

M. Cap offre à la Société tant en son nom qu'au nom de M. Laserre, pharmacien à Lavour, (Tarn) deux volumes des œuvres de Libavius, et lit une courte notice biographique sur ce chimiste.

M. Baudrimont entretient la Société de nouvelles recherches qu'il a entreprises pour fixer la nature et le mode de formation du dépôt blanc opaque qui se forme sur le phosphore conservé dans l'eau et arrive à cette double conclusion 1° que ce phosphore blanc est du phosphore ordinaire sans aucune modification; 2°. que le dépôt blanc qui se forme à la surface du phosphore vitreux plongé dans l'eau est exclusivement le fait d'une corrosion produite par l'action de l'oxygène dissous dans l'eau.

M. Bussy fait observer que l'argument de M. Baudrimont contre l'hydratation du phosphore, tiré de la diminution de poids du phosphore au sein de l'eau aérée ne lui paraît pas

concluant, attendu qu'en supposant une oxydation simultanée on expliquerait aisément cette diminution.

M. Roussin objecte de son côté à M. Baudrimont que si la transformation du phosphore vitreux en phosphore blanc n'est qu'un simple effet de corrosion et de dépolissage superficiel provoqué par l'oxygène dissous dans l'eau, on ne comprend pas comment il se forme des couches de phosphore blanc de un à deux millimètres d'épaisseur, comme il lui a été donné d'en voir sur des échantillons de phosphore préparés au commencement de ce siècle. Il est bien plus porté à croire que le phosphore blanc opaque est une modification allotropique et une dévitrification analogue à celle de l'acide arsénieux.

M. Gaultier de Claubry a vu autrefois dans le laboratoire de M. Thenard père, des cylindres très-épais de phosphore presque complètement transformés en phosphore blanc opaque.

M. Mehu déclare de son côté avoir vu une boîte de fer-blanc originairement remplie de bâtons de phosphore vitreux, ne plus contenir qu'une bouillie de phosphore blanc et seulement quelques restes corrodés de phosphore vitreux.

M. Dubail entretient la Société d'expériences qu'il a tentées, il y a trente ans, et dont il a saisi à cette époque l'Académie des sciences, touchant l'extinction rapide des incendies de caves par la projection successive d'une bouillie de carbonate de chaux et d'acide chlorhydrique.

Il regrette d'autant plus de n'avoir pas poursuivi ces premiers essais qu'à son avis le nouveau moyen d'éteindre les incendies par l'injection d'eau chargée d'acide carbonique n'est qu'un simple perfectionnement de sa méthode.

M. Gaultier de Claubry, à propos de ce moyen nouveau d'éteindre les incendies, déclare qu'il est à sa connaissance que des expériences entreprises tout récemment ont produit d'excellents résultats.

M. Marais, au nom d'une commission composée de MM. Boudet, Regnauld, Mayet, Marais, Vée et des membres du bureau, lit un rapport sur le prix à décerner à la meilleure thèse soutenue devant l'École de pharmacie de Paris pendant l'année 1865.

La commission propose de décerner le prix à M. Andouard,

pharmacien à Nantes, pour sa thèse intitulée : *Étude sur les convolvulacées purgatives*.

La séance est levée à 4 heures.

Parallèle entre les eaux de Vals et les eaux de Vichy, au point de vue chimique et thérapeutique.

Par le D^r TOURETTE, médecin à Vals, Ardèche.

Tel est le titre d'une brochure dans laquelle l'auteur comparant la composition chimique des eaux bicarbonatées sodiques de Vals à celle des eaux de Vichy, et concluant de cette comparaison que les premières se prêtent à un plus grand nombre d'applications thérapeutiques que les secondes, s'est proposé d'établir leur valeur relative. Les eaux de Vals étant depuis quelques années l'objet d'une attention particulière de la part des médecins, nous croyons devoir signaler les faits les plus importants qui ressortent du travail du docteur Tourette.

Les proportions de bicarbonate de soude contenues dans les eaux des sources de Vichy sont comprises entre 4^{gr},016 par litre, source des Dames, et 5^{gr},103, source des Célestins.

Dans les eaux de Vals on trouve une bien plus grande diversité sous ce rapport. Ainsi, tandis que les eaux des sources Rigolette, Précieuse, Désirée, Magdeleine, contiennent, la 1^{re} 5^{gr},300, la 2^e 5^{gr},940, la 3^e 6^{gr},040, la 4^e 7^{gr},280 de bicarbonate de soude, et offrent toutes une richesse supérieure à celle de l'eau de Vichy la plus fortement bicarbonatée, on trouve dans les sources Victoria, Saint-Jean et Marie les proportions décroissantes de sel sodique de 3^{gr},340, 1^{gr},480 et 0^{gr},895. On ne peut donc pas dire des sources de Vals comme le docteur Munaret l'a dit des eaux de Vichy, que ce sont autant de robinets à la même fontaine, et elles possèdent cet incontestable avantage qu'elles se prêtent à des traitements heureusement gradués et offrent une véritable gamme médicale. A l'égard de l'acide carbonique, la supériorité attribuée par le docteur Tourette aux sources de Vals ne nous paraît pas sérieuse, car elle porte sur des différences réellement insignifiantes. Il en est de même pour le fer, car si la proportion de

CHRONIQUE.

L'École supérieure de pharmacie de Paris a fait sa rentrée en séance solennelle le mercredi, 15 novembre, sous la présidence de M. Bussy, directeur de cette école.

M. Mourier, vice-recteur de l'Académie de Paris, honorait cette solennité de sa présence.

M. Guibourt a donné lecture d'un mémoire contenant des observations sur les poids médicaux européens comparés au poids métrique.

M. Marais a lu ensuite un rapport sur le concours relatif au prix des thèses de la Société de pharmacie.

La séance s'est terminée par le rapport général sur les prix de l'école.

— Par décret impérial du 17 novembre 1865, M. Commaïlle, pharmacien aide-major de première classe, est nommé chevalier de la Légion d'honneur pour les services qu'il a rendus pendant l'épidémie cholérique.

— Le banquet annuel de l'association confraternelle des anciens et nouveaux internes en pharmacie des hôpitaux de Paris, aura lieu le 15 décembre à 6 heures chez *Tavernier Véfour*, au Palais-Royal. On souscrit d'avance chez M. Mayet pharmacien, rue Saint-Marc-Feydeau, 9.

Prix de l'École de Pharmacie, année 1864—1865.

Concours de première année.

Sept candidats étaient inscrits pour concourir, mais trois seulement se sont présentés et l'un d'eux s'étant retiré après la première épreuve, il n'est resté que deux compétiteurs, MM. *Delemer* et *Duménil*.

Première épreuve. Composition écrite sur les deux questions suivantes :

Physique. Définir l'état hygrométrique de l'air et le déterminer à l'aide de l'hygromètre de M. Regnault;

Déduire de cette détermination le poids de la vapeur d'eau contenue dans un litre d'air.

Chimie. De l'antimoine et de ses composés.

Deuxième épreuve. Traiter verbalement la question suivante :

Botanique. Des étamines considérées dans leur nombre, leur disposition et leurs soudures.

Du pollen, structure et formes diverses.

Caractères spéciaux des anthères dans les orchidées, les cucurbitacées, les malvacées et les synanthérées.

Épreuve pratique. Préparer du chlorure d'antimoine et du sulfure de sodium cristallisé, au moyen de l'acide sulfhydrique et de la soude caustique.

En joignant à cette épreuve l'examen des produits obtenus par les concurrents dans le cours des travaux pratiques et en y ajoutant le résultat des deux premières épreuves, on arrive aux nombres suivants, pour un maximum de 100 points :

M. Duménil 64.

M. Delemer. 52

En conséquence, M. *Duménil* a obtenu le prix de première année et M. Delemer une mention honorable.

Concours de seconde année.

Trois compétiteurs s'étaient inscrits pour le concours de seconde année; mais deux seulement, M. Mette et M. Pouillet se sont présentés pour subir les épreuves dont la première a consisté à traiter par écrit les deux questions suivantes :

Chimie organique. Des acides volatils en général; en particulier des acides formique, acétique et valérique.

Botanique. De la famille des rosacées.

Seconde épreuve. Reconnaître 25 plantes fraîches; 25 articles secs de matière médicale.

Parler pendant dix minutes, sans préparation, sur le redoul, le succin et la résine laque.

Troisième épreuve, physique pratique :

« Déterminer, à l'aide du saccharimètre, la proportion de sucre de canne contenue dans un miel donné. Contrôler le résultat obtenu par l'emploi de la liqueur de Fehling. »

En réunissant les nombres de points attribués aux concurrents dans les épreuves précédentes, on trouve que, pour un *maximum* de 100 points, M. Pouillet en a obtenu 70,50 et M. Mette 69,50.

En présence de ce résultat, l'École de pharmacie a prié M. le ministre de l'Instruction publique de vouloir bien permettre, pour cette fois, que le prix de deuxième année fut partagé entre les deux concurrents; non-seulement M. le ministre a consenti à cette demande, mais il a décidé que chaque concurrent recevrait la médaille ordinaire du prix et qu'il jouirait de la remise entière de cent cinquante francs sur les frais de leur réception.

Concours de troisième année.

Trois compétiteurs ont participé à la première épreuve de ce concours, mais l'un d'eux s'étant retiré, MM. *Blanquinque* et *Guelliot* ont seuls continué à concourir.

La composition écrite comprenait trois questions :

Minéralogie : des états naturels du cuivre.

Zoologie : des ruminants et principalement de ceux qui fournissent des produits à la pharmacie.

Pharmacie : des huiles essentielles et principalement de celles qui sont le produit d'une fermentation.

Deuxième épreuve, orale : des vins médicinaux. Essai des vins qui servent à leur préparation.

Troisième épreuve : reconnaître 36 médicaments préparés.

Quatrième épreuve, de chimie pratique.

1° Déterminer la nature d'un liquide formé de kermès minéral dissous dans la potasse caustique.

2° Rechercher la présence du cyanure de mercure dans du lait.

Les chiffres élevés obtenus par les candidats, 81,8 pour M. *Blanquinque* et 70,7 pour M. *Guelliot*, nous autorisent à

dire que M. Blanquinque a bien mérité la médaille d'or de l'École, et que M. Guelliot n'a pas moins bien mérité une mention honorable.

Concours Ménier.

L'École supérieure de pharmacie, dans sa séance de rentrée du 9 novembre 1864, avait proposé, comme sujet de dissertation pour le concours de l'année 1865, la question que voici :

« Des produits exotiques employés en pharmacie, qui sont
« dus aux plantes légumineuses. »

Le 31 juillet 1865, terme fixé par le règlement, trois mémoires en réponse à cette question, ont été remis au secrétariat de l'École.

Les compétiteurs avaient trois autres épreuves à subir :

Premièrement, ils devaient reconnaître et nommer exactement 52 articles de matière médicale.

Secondement, ils devaient traiter verbalement, pendant un temps déterminé et sans préparation, d'une des substances présentées qui était le *castoreum*.

Troisièmement, après avoir fait un exposé verbal de leur dissertation écrite, ils avaient à répondre aux observations qui pourraient leur être faites. Deux des concurrents seulement ont subi ces dernières épreuves, ce sont M. Thénot et M. Lengellé.

M. Thénot a reconnu les substances de matière médicale et les a désignées par leurs noms vulgaires et scientifiques, sans la moindre hésitation, à l'exception de quatre qu'il n'a pas reconnues.

Il a rempli ensuite tout le temps qui lui était accordé et sans préparation, en parlant d'une manière très-satisfaisante du castor et du castoréum.

M. Lengellé a été moins heureux dans la reconnaissance des substances, et il a moins bien parlé sur le castoréum.

Quant aux dissertations écrites, celle de M. Thénot est la plus complète et présente un ensemble exact et bien ordonné de nos connaissances acquises sur le sujet mis au concours.

Celle de M. Lengellé est moins étendue et moins satisfaisante. Mais la commission a loué ce candidat de ne s'être pas borné à

réunir des matériaux connus et d'y avoir ajouté quelques essais chimiques sur les séné, les cachous et les copahus du commerce; lui tenant compte de ses efforts, elle l'a placé, pour sa composition écrite, assez près de son compétiteur. Malgré ce rapprochement, la totalité des épreuves a laissé un grand avantage à M. Thénot, que l'École de pharmacie a jugé digne d'obtenir le prix Ménier : M. le ministre de l'Instruction publique a sanctionné cette proposition.

L'École propose pour le prochain concours au prix Ménier, comme sujet de la dissertation écrite qui devra être remise au plus tard le 31 juillet 1866, la question suivante :

« Faire l'histoire des Zoophytes, en s'attachant spécialement à l'étude des espèces et des produits employés en pharmacie.

« Exposer les opinions qui ont été émises sur la nature de la Coralline blanche et de la Mousse de Corse. »

REVUE MÉDICALE.

De l'épidémie actuelle de choléra.

(DEUXIÈME ARTICLE.)

L'épidémie de choléra, à Paris, a continué de décroître pendant le mois de novembre et paraît devoir finir avec lui. Depuis vingt jours beaucoup de personnes sont rentrées à Paris et je n'ai pas entendu dire que plusieurs d'entre elles aient été atteintes, comme cela a eu lieu dans les mêmes circonstances à Marseille et à Toulon.

Le traitement suivi à l'Hôtel-Dieu et que j'ai fait connaître dans mon premier article est à peu de chose près celui qui a été employé dans les autres hôpitaux avec de légères variantes, celui qui avait été légué par l'expérience des épidémies antérieures.

Les alcooliques et les stimulants diffusibles ont fait la base du traitement de la période algide; partout comme à l'Hôtel-Dieu, les malades ont préféré la glace et les boissons froides. La

bière a été employée avec le vin, ou de préférence à celui-ci par MM. Gubler et Triboulet.

L'ipécacuanha a été trouvé efficace, au début, par MM. Moissenet, Boucher de la Ville Jossey, Xavier Richard et Mesnet. Il a été plus employé encore dans la diarrhée prodromique contre laquelle M. Guy, aide-major au 10^e chasseurs a administré avec avantage le sulfate de soude dans les cas traités par lui à Provins. M. Moissenet dit avoir eu également à se louer de cette méthode.

Un autre médecin militaire, M. Worms, a combattu cette diarrhée prodromique avec une limonade sulfurique et s'en est bien trouvé. Les malades du Gros-Caillou l'ont bue avec plaisir. Je n'ai pu la faire accepter à ceux de l'Hôtel-Dieu dans les cas de choléra confirmé, après la réaction.

Dans cette dernière condition, M. X. Richard, croit avoir prévenu les symptômes typhoïdes en administrant le chlorure de sodium à la dose de 10 grammes dans une potion gommeuse.

Je crois, à vrai dire, que beaucoup de traitements ont pu être efficaces dans cette diarrhée que l'on observe en temps de choléra. Je suis de ceux qui pensent qu'en combattant cette indisposition avec persévérance on a pu prévenir un bon nombre de cas de choléra. Il ne m'est arrivé qu'une fois de voir cette diarrhée résister à l'opium et se terminer par un vrai choléra. J'ai vu toutes les autres céder admirablement à l'opium, au diascordium, au sous-nitrate de bismuth. L'élixir parégorique de New-York qui a été employé si fréquemment dans ces diarrhées est composé, comme on le sait, d'acide benzoïque, de camphre, d'essence d'anis et d'extrait gommeux d'opium, ce dernier dans la proportion de 4 centigrammes pour 10 grammes d'élixir. L'opium et les astringents me paraissent indiqués de préférence aux évacuants quand le malade est sans fièvre et sans embarras gastrique. Je réserve l'ipécacuanha et le sulfate de soude pour les cas où il y a un léger mouvement fébrile avec inappétence, langue blanchê, en un mot quand on a affaire à ces états bien connus des médecins sous le nom d'embarras gastrique, gastro-intestinal, d'état saburral, d'état bilieux, tandis que l'opium et les astringents conviennent mieux aux simples flux.

Je n'ai pas expérimenté la médication alcaline recommandée par M. Baudrimont dans la diarrhée épidémique et même dans la cholérine et qui consiste dans l'emploi de 8 à 10 grammes de bicarbonate de soude dissous ou simplement en suspension dans un verre d'eau sucrée, qu'on prend en une seule fois. Je doute que dans le choléra confirmé on obtienne de cette médication les résultats promis par son auteur.

La potion suivante formulée par M. Brichateaux nous paraît rationnelle dans les cas de vomissements intenses et opiniâtres, donnée par cuillerées, de demi heure en demi heure :

| | | |
|-------------------------------|---|-----------------------|
| Eau de menthe. | } | à 60 grammes. |
| Eau de laitue. | | |
| Carbonate de potasse. | | 2 grammes. |
| Éther nitrique. | } | à 15 gouttes. |
| Laudanum, | | |
| Suc de limons. | | 1 cuillerée à bouche. |
| Sirop de sucre. | | 30 grammes. |

La potion suivante de M. Dorvault nous paraît également recommandable, prise en deux ou trois fois dans la journée, contre la diarrhée :

| | |
|-------------------------------------|-------------|
| Sirop de coings. | 30 grammes. |
| Teinture de Cachou. | 10 — |
| Teinture de cannelle. | 20 gouttes. |
| Eau pure. | 90 grammes. |
| Acide sulfurique alcoolisé. | 20 gouttes. |
| Laudanum de Rousseau. | 10 — |

Le camphre, l'ammoniaque, la térébenthine, le chloroforme, sont les substances les plus fréquemment employées en lavement. M. Bouchut recommande le suivant sous le nom de *liniment hongrois* :

| | |
|--------------------------------|-------------|
| Camphre pulvérisé. | 40 grammes. |
| Piment en poudre. | 20 — |
| Farine de moutarde. | 40 — |
| Ail pilé. | 20 — |
| Cantharides en poudre. | 10 — |

Faites digérer vingt-quatre heures dans :

| | |
|--------------------------|-------------|
| Vinaigre. | 85 grammes. |
| Alcool rectifié. | 160 — |

Pour frictions sur tout le corps.

Nous avons dit les inconvénients du bain sinapisé employé par quelques médecins. Le docteur Brochin propose de le remplacer par le topique suivant :

Montarde en poudre. 2 kilogrammes.

Verser dans un chaudron d'eau de manière à lui donner la consistance de cataplasme.

Étendre sur une couverture de laine et rouler le malade, nu de la tête aux pieds, dans cet immense sinapisme.

Tous ces moyens, je le répète, sont dans le domaine commun et n'ont rien de nouveau. Il n'en est pas de même de l'emploi du sulfate de cuivre, recommandé par le docteur Burq, et fondé sur cette observation que dans les épidémies de choléra qui se sont succédé depuis 1832, les ouvriers employés dans les fabriques où l'on travaille le cuivre ont été sans exception exempts de la maladie. M. Burq, qui s'est rendu à Marseille dès le début de l'épidémie pour appliquer son traitement, n'a pas encore, que je sache, publié les résultats qu'il en a obtenus. Il n'en est pas de même de M. Lisle, médecin en chef de l'Asile des aliénés de Marseille. 68 malades, hommes et femmes, ont été atteints du choléra depuis son invasion à l'Asile jusqu'au jour de la rédaction du travail de M. Lisle. Sur ce nombre, 36 ont été traités par les moyens ordinaires et ont donné 28 décès pour 8 guérisons; 26 hommes et 2 femmes, ensemble 32, ont été traités par le sulfate de cuivre : 7 de ces malades sont morts et 25 ont guéri. Ainsi que l'auteur le dit lui-même, ce qu'il a obtenu au milieu d'une population d'aliénés qu'il avait constamment sous la main et qu'il pouvait visiter à toute heure du jour et de la nuit, se reproduira-t-il partout et toujours dans les conditions bien différentes de la pratique hospitalière et civile? Des expériences nouvelles pratiquées sur une plus grande échelle pourront seules répondre d'une manière satisfaisante à ces difficiles questions. Quoi qu'il advienne, ces résultats sont dignes d'intérêt, et il a bien fait de les signaler. Je crois avoir lu dans la *Gazette des hôpitaux* quelques observations de M. Pellarin (de Montrouge), de M. Blandet et d'un troisième confrère, ces dernières dans l'*Union médicale*, confirmatives de l'excellence du traitement de MM. Burq et Lisle; mais je sais

que ce même traitement a complètement échoué entre les mains de mon honorable collègue de l'Hôtel-Dieu, M. Legroux.

Quoi qu'il en soit, voici les formules de M. Lisle. Il fait préparer une solution contenant :

| | |
|----------------------------|------------|
| Sulfate de cuivre. | 5 grammes. |
| Eau distillée. | 100 — |

Puis, avec cette solution, il fait composer une potion contenant :

| | |
|---|----------------------|
| Solution de sulfate de cuivre au 20°. . . | 1 ^{re} ,50. |
| Laudanum de Sydenham. | 10 gouttes. |
| Eau sucrée. | 120 grammes. |

Cette potion est administrée au malade *le plus près qu'il est possible* du début de la maladie à l'exclusion de toute autre médication : dans les cas très-graves, par cuillerée à café de quart d'heure en quart d'heure; par demi-cuillerée à bouche de demi-heure en demi-heure dans les cas moyens, et enfin d'heure en heure dans les cas légers. On continue ainsi jusqu'à ce que la chaleur soit revenue à la peau et à la langue, et que le pouls se soit un peu relevé; ensuite les prises ne sont plus données que toutes les trois ou cinq heures, et l'on cesse complètement aussitôt que l'état du malade permet d'espérer que la période algide est terminée.

Avant d'aborder ce que j'ai à dire du choléra et de son traitement dans la période de réaction, il convient de faire remarquer que celle-ci peut être franche ou imparfaite. Cette dernière m'a paru d'une fréquence déplorable chez les malades que j'ai eu à traiter, presque exclusivement des femmes, et je suis disposé à croire que la proportion n'a pas été la même chez les hommes. Le danger vient dans ce cas du rétablissement imparfait de la circulation. Le pouls ne se relève pas, la peau ne se réchauffe et ne reprend son élasticité qu'incomplètement. Les garde-robes, sans conserver leur aspect primitif caractéristique de la maladie, restent séreuses, aqueuses, à peine ou point colorées par la bile; les vomissements persistent et les malades succombent lentement aux progrès de l'asphyxie ou plus rapidement avec troubles divers du système nerveux, délire, agitation, ou plus rarement par congestion pulmonaire. Le traite-

ment de la période algide est toujours indiqué. Les vésicatoires à la nuque, à l'épigastre, à la poitrine ou aux membres inférieurs, suivant la prédominance des symptômes, sont quelquefois suivis de bons effets. Nous signalons ici les bons résultats obtenus des affusions froides par MM. Boucher de la Ville, Jossy et Richard, et nous n'hésiterions pas à y recourir si l'occasion s'en présentait. Dans un cas de ce genre où la chaleur était revenue suffisamment, mais où le pouls restait lent, où les battements du cœur étaient d'une faiblesse extrême, où la peau de la figure et du tronc présentait une teinte rouge livide cyanosée, quoique les poumons fussent intacts, nous nous sommes très-bien trouvé de l'emploi de la teinture alcoolique de digitale à la dose de 2 grammes dans les vingt-quatre heures. Sous l'influence de ce médicament, le pouls s'est relevé, les battements du cœur ont repris de la force et la teinte cyanosée de la peau a disparu. La digitale, véritable tonique du cœur, me paraît indiquée dans ces cas.

La réaction modérée, malgré la persistance de vomissements et de garde-robes, surtout quand celles-ci sont redevenues bilieuses, me paraît la condition la plus favorable pour la guérison des malades. Tous se plaignent pendant plusieurs jours d'une douleur vive à la région épigastrique et à la base de la poitrine. Les vomissements persistant dans ce cas plus longtemps que les garde-robes, une application de sangsues est souvent le meilleur moyen de faire cesser les deux symptômes, douleur et vomissements. La diarrhée cède facilement aux lavements de laudanum et de rathania.

Quand la réaction est vive on voit souvent apparaître diverses éruptions, désignées généralement sous le nom collectif de *roséole* parce que le plus souvent elles rappellent cette forme d'exanthème; quelquefois elles se rapprochent davantage de la scarlatine ou du purpura. Cette roséole est souvent le point de départ d'un état ataxique, ou de congestions vers les poumons, que l'on doit combattre par des applications de ventouses ou de sangsues dans le voisinage des organes atteints. Au lieu de congestions on voit quelquefois se développer des pneumonies et des pleurésies que l'on doit combattre par des moyens appropriés. Un cas de pneumonie survenu chez une femme

dont la réaction était peu prononcée a été traité avantageusement, selon la méthode anglaise, par le rhum à la dose de 60 à 120 grammes par jour, dans une potion gommeuse. La malade a guéri.

Les réactions trop vives sont souvent le résultat de l'abus des excitants et en particulier des alcooliques dans la période algide. Il faut donc s'arrêter prudemment dans l'emploi de ces moyens dès que la chaleur reparait.

Mais que la réaction ait été lente ou rapide, modérée ou vive, on voit souvent les malades entrer dans une nouvelle phase de la maladie appelée avec raison *typhoïde*. La ressemblance avec la fièvre de ce nom est en effet complète, et l'on peut voir se développer tous les accidents et complications que l'on observe dans la dothinentérie : stupeur, somnolence, délire, météorisme, rétention d'urine, hoquet, complications pulmonaires, hémorrhagies nasales et intestinales, escarres au sacrum, pétéchies, parotides, érysipèles, contractures des extrémités, etc. Aussi voyons-nous recourir aux diverses médications usitées dans la fièvre typhoïde, sauf peut-être les purgatifs. Parmi celles-ci, dans l'épidémie actuelle, le sulfate de quinine, les préparations de musc, de quinquina, le vin, le café, ont eu le premier rang.

La convalescence du choléra est quelquefois rapide, plus souvent longue. Le régime alimentaire est de la plus haute importance à cause de la susceptibilité des voies digestives. Il est des malades qui conservent des années et toute leur vie une dyspepsie plus ou moins marquée. D'ailleurs les rechutes, si l'on entend par là une seconde attaque du choléra, sont extrêmement rares. Il est plus commun de voir les malades, après une réaction imparfaite, retomber dans la période algide et succomber rapidement.

Nous traiterons dans un troisième article de quelques questions relatives au développement et à la propagation du choléra, et des mesures hygiéniques qui peuvent en découler.

VIGLA.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Sur l'alcool ; par M. MENDELEJEFF (1). — Ce travail qui paraît avoir été fait avec tous les soins imaginables, se rapporte spécialement à l'alcool absolu, chimiquement pur, aux combinaisons qu'il forme avec l'eau ainsi qu'aux propriétés physiques de ces combinaisons. En ce qui concerne la densité, l'auteur arrive à des résultats presque identiques avec ceux publiés par Gilpin en 1794. Ils s'accordent également avec ceux de Fownes (1847) et de Drinkwater (1848) tandis qu'ils s'éloignent considérablement de ceux que M. Baumhauer et M. Pouillet ont fait connaître en 1860.

L'inexactitude des résultats obtenus par ces derniers réside, selon l'auteur, dans le procédé suivi par eux ainsi que dans l'alcool sur lequel ils ont opéré, alcool qui devait contenir beaucoup d'air. Ces physiciens doivent avoir ignoré ce fait sur lequel l'auteur insiste fortement, car il suffit de très-peu d'air pour modifier sensiblement la densité du liquide. Il paraît même que l'air est plus soluble dans l'alcool absolu que dans l'alcool aqueux, car en ajoutant de l'eau au premier, on aperçoit toujours un dégagement de bulles de gaz lorsqu'il avait séjourné en présence de l'air. Aussi, pour chaque opération, l'auteur n'a-t-il jamais employé que de l'alcool qu'il venait de rectifier, car il avait remarqué que la densité changeait d'un jour à l'autre.

Il a expérimenté les différents moyens qui ont été successivement prescrits pour la préparation de l'alcool absolu, ce qui l'a conduit à faire les observations suivantes :

Le carbonate de potasse calciné convient à merveille pour déshydrater de l'alcool faible, mais la déshydratation n'est jamais complète et l'alcool arrive tout au plus à 99°. Le chlo-

(1) *Zeitschr. für Chem.*, nouv. série, t. I, p. 258.

rure de calcium et le sulfate de cuivre anhydre se comportent à peu près de même.

La déshydratation au moyen du sodium est rejetée par l'auteur. Si, pour modérer l'action du métal, on allie celui-ci avec le mercure, il passe toujours un peu de ce dernier à la distillation et de plus, le produit ne manque pas de contenir du sodium.

Mieux vaut la baryte caustique proposée par MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles; la déshydratation de l'alcool se fait parfaitement par ce moyen. Il faut 200 grammes de baryte pour un litre d'alcool, le liquide jaunit quand toute l'eau est séparée; on rectifie sur la baryte même après un jour de contact.

Après que ces matières eurent séjourné pendant une semaine, l'auteur a obtenu un liquide orangé qui donna, par rectification, un alcool d'une densité plus grande que d'habitude.

Mais l'agent qui mérite la préférence de l'auteur est la chaux vive, à la condition que l'alcool ait au moins une densité de 0,792 à 20° et que les fragments de chaux soient employés en quantité suffisante pour déborder sur le liquide. L'auteur y ajoute d'habitude un peu de baryte caustique, ce qui, par la couleur jaune qu'elle donne au liquide, indique instantanément le moment où la déshydratation est complète.

Il faut deux jours pour que celle-ci s'achève; mais si on est pressé, on peut déshydrater en moins de trois heures à la condition de chauffer au préalable, pendant une demi-heure, à une température de 50—60°

La rectification se fait au bain-marie à une température qui ne doit pas dépasser 85°. Les premières portions offrent toujours une densité trop élevée; il en est de même des dernières; cela tient à ce que, dans les deux cas, le produit est aqueux (1);

(1) C'est ce qui confirme le fait assez bizarre depuis longtemps constaté par Soemmering, savoir qu'en soumettant de l'alcool absolu à la distillation, le liquide qui passe en premier lieu, est de l'alcool aqueux.

L'eau contenue dans le produit de la fin, vient, selon l'auteur, de l'hydrate de chaux lequel, à une certaine température, est décomposé par l'alcool absolu.

le liquide intermédiaire est seul absolu et offre alors une densité constante.

Un grand nombre d'expériences concordantes, ont donné pour densité de l'alcool absolu à 20° le nombre

0,78945,

par rapport à l'eau prise à 4°. Ce nombre s'accorde parfaitement avec ceux obtenus par Muncke, Fownes, Drinkwater.

Le point d'ébullition a été trouvé à 78,303°.

L'auteur a, de plus, déterminé le coefficient de contraction de l'alcool aux diverses températures et à différents degrés d'hydratation.

Il termine par la détermination des densités de l'alcool à divers degrés.

Tous ces résultats sont résumés en tableaux fort utiles sans contredit, mais trop développés pour trouver place ici.

Sur les parties les plus volatiles contenues dans le pétrole d'Amérique; par M. RONALDS (1). — A la température ordinaire, le pétrole américain brut émet un gaz inflammable, constituant avec l'air un mélange explosif; ce gaz paraît incoercible, car il ne se liquéfie pas même aux températures les plus basses.

Comme les principes liquides de cette huile minérale se composent des différents homologues du gaz des marais, M. Ronalds a voulu savoir dans quel rapport ces huiles se trouvent avec les matières gazeuses; il a reconnu que ces dernières ne sont elles-mêmes que des homologues du gaz des marais; toutefois elles sont exemptes de cet hydrocarbure.

Il y a donc trouvé de l'hydrure d'éthyle et de l'hydrure de propyle ainsi que de l'hydrure de butyle $C^4 H^{10}$. Ce dernier est nouveau. Il est liquéfiable, entre en ébullition à 0° et constitue le liquide le plus léger que l'on connaisse, car sa densité à 0° est de 0,600.

Sa densité de vapeur est de 2,11.

(1) *Journ. prakt. Chem.*, t. XCV, p. 421.

Sa saveur est sucrée; il est dénué d'odeur. Insoluble dans l'eau, il est soluble dans l'éther ainsi que dans l'alcool qui en dissout environ douze fois son volume. Il brûle avec une flamme jaune et absorbe le chlore en formant du butylène chloré.

Le pétrole d'Amérique renferme donc tous les homologues du gaz des marais; s'il est exempt du type de la série, c'est probablement à cause de la grande volatilité de celui-ci; c'est ce qui fait penser qu'on ne manquera pas de trouver ce gaz dans l'huile prise à la source où l'auteur ne désespère pas de rencontrer même de l'hydrogène libre.

sur le cumène du goudron de houille; par M. Kogler (1). — L'auteur a retiré de l'huile de goudron bouillant à 166°, une notable proportion de cumène contenant quelques impuretés qui restent comme résidu après traitement par l'acide sulfurique. L'acide sulfocuménique obtenu, donne par simple distillation du cumène pur $C^{10}H^{12}$.

Le sulfocuménate de baryte contient de l'eau de cristallisation qu'il ne perd qu'à 150°.

Avec le brome, le cumène donne une combinaison $C^{10}H^{11}Br$ en belles lames nacrées, ce qui distingue cet hydrocarbure de tous ses isomères.

Un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique attaque énergiquement le cumène, toutefois il ne se produit ni acide benzoïque ni acide téréphtalique, mais des composés d'une nature particulière que l'auteur fera ultérieurement connaître.

sur la fabrication du fluorure de silicium; par M. TESSIER DU MOTAY (2). — En faisant fondre du fluorure de calcium avec de la silice on obtient, suivant Gay-Lussac, une certaine quantité de gaz fluosilicique. La proportion s'élève à environ 30 pour 100 du fluorure employé.

(1) *Zeitschr. für Chem.*, nouv. série, t. I, p. 277.

(2) *Polyt. Journ.*, t. CLXXVII, p. 171.

M. Tessier du Motay a poussé le rendement jusqu'à 66 ou 68 pour 100 du fluorure employé, en ajoutant au mélange une proportion convenable de charbon, il se produit en même temps de l'oxyde de carbone aux dépens de l'oxygène de la silice.

Avec ces ingrédients additionnés d'un peu d'argile employée comme fondant, M. Tessier forme des briquettes qu'il chauffe ensuite en vase clos; ce vase est muni de tubes de dégagement qui communiquent avec de l'eau dans laquelle le gaz fluosilicique se transforme en silice gélatineuse et en acide hydrofluosilicique.

Les briquettes sèches contiennent :

| | |
|----------------------|--------|
| Silice. | 11 éq. |
| Spath fluor. | 18 — |
| Charbon. | 30 — |
| Argile. | Q. S. |

Ce procédé permet de transformer le chlorure de sodium et de le réduire en fluosilicate de sodium en opérant dans un haut fourneau; ce fluosilicate est ensuite transformé en carbonate par des procédés connus.

L'invention de M. Tessier du Motay est en ce moment à l'essai; elle a été de sa part, l'objet d'un brevet d'invention pris à Londres le 14 juillet 1864.

Une application de l'alun cristallisé; par M. KRAUT (1).
— Même sujet par M. KARMARSCH (2). — Un fabricant de coffres-forts de Vienne, M. Wiese, ayant employé avec succès l'alun à base de potasse en cristaux concassés, pour augmenter la résistance au feu de ces meubles si utiles, il en résulta une discussion suscitée par la concurrence et dans laquelle des hommes spéciaux ont dû intervenir. C'est que cette dernière s'est basée sur une assertion de M. Schroetter, comme quoi, à chaud, l'alun émet de l'acide sulfurique, ce qui ne

(1) *Polyt. Notizbl.*, 1865, p. 287.

(2) *Polyt. Journ.*, t. CLXXVIII, p. 143.

manquerait pas d'altérer les papiers déposés dans le coffre-fort.

Or, il résulte d'expériences spéciales instituées à cette occasion par M. Kraut que cette assertion est dénuée de tout fondement. A 185° C., l'alun n'émet pas encore d'acide sulfurique, même sous l'influence d'un courant d'air; de plus, à la température à laquelle le papier n'est pas encore altéré, l'alun perd tout son eau de cristallisation; celle-ci s'en va sous forme de vapeur, non pas tout d'un coup, mais peu à peu, emmagasinant ainsi la chaleur, de manière à prolonger la résistance au feu de ces meubles réfractaires.

L'alun à base de potasse avait disparu du commerce, détrôné qu'il est par l'alun à base d'ammoniaque, l'application aux coffres-forts l'y fait reparaitre; d'importantes commandes de cet alun viennent d'être faites à des fabriques allemandes.

La quantité d'alun employée par coffre-fort est, selon M. Karmarsch, de 1 1/2 kilogr. contenant 0^m,682 d'eau capable de fixer, à l'état latent, 731 unités de chaleur.

Sur un nouveau pigment rouge extrait du nerprun;
par M. BUCHNER (1). — La racine du *Nerprun bourdaine* (*Rhamnus frangula*) conservée dans du papier blanc, teint celui-ci, peu à peu en jaune, à cause d'une matière colorante, volatilisable, que M. Buchner a appelée *Rhamnoxanthine*. On peut l'observer sur la face interne de l'écorce qui recouvre la racine; elle est tapissée de beaux cristaux jaunes très-visibles à la loupe.

Or, en cherchant à faire sublimer de la rhamnoxanthine obtenue par extraction, et l'exposant, mélangée avec du sable et dans un bocal fermé, à la température d'un poêle, l'auteur obtint non seulement des cristaux de ce principe immédiat, mais de plus, il obtint des prismes d'un rouge aurore d'une matière fort analogue à l'alizarine, mais dont elle diffère néanmoins par sa plus grande solubilité dans l'alcool et la nuance toute particulière qu'elle donne avec les alcalis.

(1) *Bull. der k. bayer. Akad. der Wissenschaft*, 1885.

Elle offre de la ressemblance avec la *Nucine*, principe colorant, sublimable, qui a été extrait des coquilles de noix.

Ce principe colorant est peut-être un homologue de l'alizarine. C'est ce que nous saurons sans doute plus tard, car M. Buchner poursuit ses recherches.

Purification du peroxyde de baryum, par M. BRODIE (1).

— Le peroxyde de baryum ordinaire est, comme on sait, très-impur. De plus il ne contient jamais la proportion d'oxygène que la théorie lui assigne, c'est-à-dire 10,46 pour 100. C'est à peine s'il en contient 6 pour 100, ce qui fait penser à M. Brodie que le produit formé est un sesquioxyde $Ba^2 O^3$ qui prend encore naissance même lorsqu'on chauffe la baryte dans de l'oxygène pur, bien qu'alors il se forme toujours un peu de peroxyde.

Voici comment M. Brodie obtient du peroxyde pur. D'abord il se procure du peroxyde ordinaire par l'un quelconque des procédés usités, parmi lesquels il distingue celui de M. Liebig consistant à chauffer un mélange intime de baryte en poudre avec le tiers de son poids de chlorate de potasse. Ce mélange est introduit, peu à peu, dans un creuset chauffé au rouge faible; le chlorate fond, et donne lieu à la production d'un éclair.

Quand toute la masse est fondue, on laisse refroidir, on triture et on épuise avec de l'eau distillée; le résidu insoluble est très-riche en peroxyde.

En cet état, il est complètement hydraté. On l'introduit, peu à peu, dans de l'acide chlorhydrique très-dilué et maintenu en léger excès afin que le liquide possède constamment une réaction acide. On filtre la dissolution et on l'additionne d'un excès d'eau de baryte afin de précipiter l'alumine et le sesquioxyde de fer. En même temps le liquide alcalin commence à se décomposer; on le filtre donc rapidement à travers une toile et on ajoute un grand excès d'eau de baryte. Le peroxyde $Ba O^2$ se sépare alors en tables brillantes, insolubles dans l'eau et pouvant être lavées par décantation (2).

(1) *Ann. chem. pharm.*, t. CXXXII, supplém. III, p. 202.

(2) Pour savoir si tout le peroxyde a été séparé, on prend un peu d'eau mère que l'on filtre, que l'on acidule et qu'on additionne d'une dissolution de

Enfin on recueille sur un filtre, on exprime entre des doubles de papier et on fait sécher dans le vide de la machine pneumatique qui enlève toute l'eau de cristallisation. C'est une poudre blanche, rappelant la magnésie et ne contenant plus qu'une trace de carbonate.

Préparation des peroxydes ainsi que de l'oxygène; par M. BOETTGER (1).—Pour obtenir à l'état de pureté, les composés connus sous le nom de *peroxydes* ou *oxydes singuliers*, M. Boettger donne la préférence au procédé qui consiste à faire digérer, pendant quelque temps, à une température de 100° C, et dans de l'hypochlorite de soude avec excès d'alcali, l'oxyde métallique récemment précipité. La suroxydation ne tarde pas alors à se produire d'une manière complète. C'est ainsi que l'auteur a obtenu à l'état de pureté, les peroxydes de plomb, de bismuth, de manganèse, de nickel, de cobalt, même de cuivre à ce qu'il assure.

Ces peroxydes ne se comportent pas tous de la même manière, à l'égard de l'hypochlorite de chaux, alors que les deux premiers sont sans action, le peroxyde de manganèse donne du permanganate de chaux d'un beau rouge et sans émettre de l'oxygène, tandis que les peroxydes de nickel, de cobalt et de cuivre donnent lieu à un dégagement d'oxygène, faible à la température ordinaire, mais tumultueux vers 60° C. (ce journal procédé Fleilmann) tout en conservant leur oxygène propre, en sorte que ces peroxydes peuvent servir à préparer l'oxygène d'une manière très-simple.

Le sesquioxyde de fer se comporte de même (? J. N.).

Dans ces circonstances, le peroxyde de baryum donne également lieu à un dégagement d'oxygène, mais cette fois c'est le peroxyde qui se réduit tandis que l'hypochlorite demeure intact.

Par suite de cette réduction, le peroxyde de baryum se transforme en baryte hydratée.

bichromate de potasse; s'il reste du peroxyde en dissolution, on obtient aussitôt la belle coloration bleue signalée dans le temps par M. Barreswil et qui paraît être due à de l'acide perchromique.

(1) *Journ. prakt. Chem.*, t. XCV, p. 375.

Sur l'acide érucique bromé; par M. OTTO (1). — Nous avons précédemment parlé de cet acide qui se rencontre dans l'huile de colza ainsi que dans celle de la moutarde blanche (ce journ., t. XLV, p. 103). M. Otto vient de reconnaître que cet acide se comporte à l'égard du brome comme se comportent les acides élaïdique et angélique (2), c'est-à-dire qu'il fixe 2 équivalents de brome sans substitution et par conséquent sans production d'acide bromhydrique.

Le nouvel acide $C^{14}H^{12}O^4Br^2$ est monobasique; il est soluble dans l'alcool et y cristallise en verrues blanches; il se dissout également dans l'éther, mais il est insoluble dans l'eau.

Les sels sont peu stables. Celui de baryte est un précipité blanc; il en est de même de celui de plomb avec cette différence que dans l'alcool absolu et chaud, il se dépose en petits cristaux. Chauffés à 100° , ils augmentent de poids, sans doute en fixant de l'oxygène.

Transformation des azotates en chlorures; par M. LUCANUS (3). — On connaît les difficultés qui accompagnent la transformation des azotates en chlorures au moyen de l'acide chlorhydrique. Même après avoir évaporé de l'azotate de potasse avec de l'acide chlorhydrique à six reprises différentes, l'auteur n'a pas pu obtenir une transformation complète. Au contraire, il a trouvé que le succès est facile quand, après avoir ajouté du glucose, on évapore et soumet à la calcination et qu'ensuite on traite par l'acide chlorhydrique.

L'inconvénient de ce procédé consiste dans la déflagration qui se produit pendant la calcination; de plus, le produit contient des azotites. Toutefois en prenant, en glucose, six fois le poids de l'azotate employé, on atténue singulièrement la déflagration en même temps qu'on détruit l'azotite qui a pu se former.

(1) *Zeitschr. für Chem.*, 1865, p. 276.

(2) Avec l'acide oléique, il forme au contraire un corps substitué ayant la formule $C^{12}H^{10}Br^2O^3$.

(3) *Zeitschr. anal. Chem.*, t. III, p. 403.

Sur la colchicine; par M. LUDWIG (1).— Même sujet; par M. HUBLER (2). — Les expériences de M. Ludwig confirment ce que M. Oberlin nous a appris, (ce journ., t. XXXI, p. 248) sur la colchicine et ses dérivés; celles que M. Hubler vient de publier les complètent. Il prépare ce principe immédiat en épuisant avec de l'alcool à 90 pour 100 et chaud, la graine de colchique (3); ajoutant au liquide environ vingt fois son volume d'eau, il arrive à en séparer une matière huileuse, traitant ensuite par de l'acétate basique de plomb pour éliminer la matière colorante puis par le phosphate de soude pour séparer l'excès de plomb, il ajoute enfin, du tannin qui précipite la colchicine.

Le tannin doit être exempt de chlorophylle et d'autres matières étrangères, la précipitation doit être fractionnée attendu que le premier et le dernier précipité sont les moins purs; on les traite à part.

Très-soluble dans l'alcool, ce précipité floconneux n'est pas tout à fait insoluble dans l'eau; on le purifie par expression. Il est formé de 3 équivalents de colchicine et de 2 éq. de tannin.

Pour isoler la colchicine, on broye ce précipité avec un excès de litharge lavée et humectée; on fait sécher au bain-marie tout en agitant. Pour s'assurer que le tannin est fixé, on fait bouillir un petit essai avec de l'alcool; le liquide filtré ne doit pas bleuir en présence du sesqui-chlorure de fer. Dans le cas contraire on délaye à nouveau dans de l'eau et on fait sécher au bain-marie.

La colchicine est séparée au moyen de l'alcool bouillant; on fait sécher dans le vide sur l'acide sulfurique.

En réitérant ces opérations, on obtient la colchicine à l'état de pureté. En cet état elle se dissout dans l'eau et l'alcool sans occasionner de trouble; elle constitue une sorte de vernis réductible en poudre jaune; son odeur rappelle le foin et

(1) *Arch. der Pharm.*, t. CXI, p. 10.

(2) *Ibid.*, p. 194.

(3) L'auteur a reconnu qu'il est inutile de pulvériser cette graine; l'alcool l'épuise tout aussi bien quand elle est employée intacte.

se développe surtout au contact de l'eau chaude; sa saveur est très-âpre. Elle représente le principe toxique de la colchique.

Sans action sur les papiers réactifs, ses dissolutions sont précipitées en jaune par le perchlorure d'or et en blanc par le sublimé corrosif; les acides minéraux ainsi que les alcalis les colorent en jaune.

Si on laisse tomber quelques grains de colchicine dans de l'acide sulfurique concentré et qu'on agite, chaque grain s'entoure d'une teinte verte, passant, peu à peu, au jaune; si on ajoute une goutte d'acide azotique, celui-ci s'entoure d'une zone bleue qui par agitation donne lieu à du violet, du brun et finalement du jaune; si maintenant on ajoute de l'ammoniaque, on obtient une belle couleur pelure d'oignon assez constante, qui jaunit par les acides mais qui est régénérée par les alcalis.

Vers 140° C. la colchicine se pelotonne comme une résine, puis elle entre en fusion sans se modifier autrement que par la couleur qui devient brune. Elle brûle avec flamme fuligineuse et résidu de charbon. Avec la potasse, elle laisse dégager de l'ammoniaque.

La composition est exprimée par la formule $C^{34}H^{19}AzO^{10}$; ce qui la rapproche de l'atropine $C^{34}H^{23}AzO^6$, dont, comme on voit, elle ne diffère que par $+H^4 - O^4$.

Ainsi que l'a fait voir M. Oberlin, c'est à tort que la colchicine a été rangée parmi les alcaloïdes; elle est indifférente à l'égard des acides et si elle donne avec ceux-ci un composé cristallisable, ce dernier ne renferme absolument que les éléments de la colchicine; M. Oberlin a imposé le nom de *colchicéine* à ce principe cristallisable auquel M. Hublet reconnaît la composition centésimale de la colchicine.

La colchicine et la colchicéine sont donc isomères. La dernière se comporte comme un acide faible, et se dissout dans les carbonates alcalins en chassant l'acide carbonique. Les dissolutions alcalines de colchicéine, précipitent en blanc tous les métaux qui donnent des sels incolores, en vert les sels ferriques, en rouge ceux de cobalt, en vert jaunâtre, le sulfate de cuivre; le précipité se forme peu à peu, et devient cristallin, il renferme la colchicine et l'oxyde de cuivre à équivalents égaux.

Toutes ces combinaisons sont solubles dans l'alcool.

M. Hubler n'admet pas la préexistence de la colchicéine; il pense que celle-ci se produit par l'action exercée sur la colchicine par les acides et peut-être, par les bases.

On connaît déjà la toxicité de la colchicine et de la colchicéine; M. Hubler croit pouvoir conclure de ses recherches que la colchicine n'est réellement toxique que pour les carnivores et *qu'à la dose à laquelle elle empoisonne ceux-ci, elle paraît sans action sur les herbivores* (1).

Production artificielle de la pyridine; par M. PERKIN (2).

— Quand on traite l'azodinaphtyldiamine par de l'hydrogène naissant, il se décolore en donnant lieu à un certain nombre de bases organiques. Au nombre de celles-ci, l'auteur a rencontré la *pyridine*, qui a été découverte par Anderson dans l'huile animale de Dippel; elle possède l'odeur de cette base et résiste comme elle, à l'acide azotique fumant; son chloro-platinate est en tout point semblable à celui de la pyridine.

Errata du numéro de novembre.

Page 350, ligne 6.

Au lieu de : refroidie à l'air libre,

Lisez : refroidie à l'abri de l'air libre.

(1) Cette conclusion est en contradiction avec les observations de Schroff et autres. Toutefois il convient de ne pas perdre de vue que les nouvelles expériences ont été faites avec une colchicine toute différente de celle, assez impure, employée par Schroff et qui avait été préparée d'après le procédé Gelger.

J. N.

(2) *Journ. Chem. Soc.*, t. III, p. 9.

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES AUTEURS CITÉS DANS LES TOMES I ET II

DU

JOURNAL DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

A

| | | |
|---|-----|-----|
| ADRIAN et REGNAULT. Expériences et observations sur l'éther sulfurique médical. | I. | 81 |
| ADRIANI. Sur l'huile de coton. | II. | 180 |
| ANDOUARD. Sur la résine de scammonée. | I. | 368 |

B

| | | |
|--|-----|-----|
| BACKER. Sur l'azoture de fer et sur la présence de l'azote dans l'acier. | II. | 253 |
| BAKER. Présence du nickel dans le plomb. | I. | 476 |
| BALARD. Rapport sur des expériences relatives à la génération spontanée. | II. | 45 |
| BALBACK. Séparation de l'or et de l'argent de leur alliage avec le plomb. | II. | 420 |
| BARFORD. Procédé pour reconnaître l'acide tartrique en présence de l'acide borique. | II. | 70 |
| BARTH et HLASIWETZ. Sur deux produits de la décomposition de la résine de gaiac. Sur la résorcine. | II. | 55 |
| — — Sur les produits de la décomposition des résines par la potasse fondante. | II. | 173 |
| BATKA. Analyse des follicules de séné. | I. | 156 |
| BAUDRIMONT. Examen du gaz contenu dans les vésicules des <i>fucus vesiculosus</i> et <i>nodosus</i> | II. | 446 |
| BAUER. Quelques réactions propres à l'éther monochloré. | II. | 76 |
| BEALE. De l'urine, des dépôts urinaires et des calculs. Ouvrage traduit par Ollivier et Bergeron. | II. | 395 |
| BEANES. Révivification du noir animal. | II. | 184 |
| BECHAMP. Sur la fermentation de l'urine normale, et sur les organismes divers qui sont capables de la provoquer. | II. | 507 |
| — sur la cause qui fait vieillir les vins. | II. | 557 |

| | | |
|--|-----|-----|
| BEILSTEIN. Sur le xylène. | I. | 478 |
| — et SCHLUN. Sur l'isomérisie dans la série benzéique. . . | II. | 420 |
| — et WILBRAND. Sur l'acide nitrodracylique. | II. | 420 |
| BELL. Sur le papier de Calabar, | I. | 59 |
| BERNARD (Claude). Sur les effets physiologiques de la curarine. . | II. | 165 |
| BERTHÉ. Action comparée de la morphine et de la codéine, . . . | I. | 229 |
| BERTHELOT. Sur la fermentation alcoolique. | I. | 157 |
| — Sur une nouvelle classe d'isomérisie. | I. | 241 |
| — Sur les phénomènes calorifiques qui accompagnent la formation des combinaisons organiques. | I. | 245 |
| — Sur la chaleur animale. | II. | 189 |
| BINKS et MACQUEEN. Nouveaux procédés de fabrication du chlore, de l'acide chlorhydrique et de la soude. | I. | 313 |
| BLOMSTRAND. Sur les métaux du tantale. | II. | 343 |
| BLONDEAU (Ch.). Sur le <i>fucus crispus</i> | II. | 159 |
| BLONDLOT. Sur la pulvérisation du phosphore. | I. | 72 |
| — Recherches sur le phosphore noir. | I. | 407 |
| BOETTGER. Action de quelques métaux sur les chlorures. | I. | 393 |
| — Action du gaz de houille sur le sulfate cuivreux. | I. | 393 |
| — Préparation de la naphthylamine et de ses sels. | I. | 398 |
| — Sur un nouveau moyen de découvrir un mélange de coton dans des tissus de lin blanc. | II. | 316 |
| — Encre pour écrire en relief sur le zinc. | II. | 320 |
| — Préparation des peroxydes et de l'oxygène. | II. | 484 |
| BOLLEY. Sur la matière colorante jaune de quelques lichens. . . | I. | 317 |
| BONNEWYN. Procédé pour reconnaître la présence du sublimé dans le calomel. | II. | 79 |
| BOUDET. Falsification du kirsch par l'eau distillée de laurier-co- rise. | I. | 53 |
| — Compte rendu de la Société des amis des sciences. . . | I. | 451 |
| — Parallèle entre les eaux de Vals et de Vichy, Extrait d'un mémoire du docteur Tourette. | II. | 467 |
| BOULEY. Relation de l'épidémie du typhus contagieux des bêtes à cornes en Angleterre. | II. | 352 |
| BOUTIN. Des produits industriels que l'on peut retirer de la culture en grand du <i>makonia ilicifolia</i> à feuilles persistantes. | I. | 193 |
| BRANDL et RAKOVIECKI. Analyse de la faine. | I. | 399 |
| BRAUN. Sur une nouvelle réaction du cobalt. | II. | 256 |
| — Sur une nouvelle réaction pour l'acide cyanhydrique. . . | II. | 257 |
| BREAUX. Sur la conservation des poudres. | I. | 446 |
| BRESLAU. Sur les gaz contenus dans l'intestin des nouveau-nés. . | I. | 470 |
| BRESCIUS. Sur la préparation de l'or en poudre. | II. | 154 |
| BRODIE. Purification du peroxyde de baryum. | II. | 487 |
| BUCHNER. Purification de l'acide sulfurique. | I. | 44 |

| | | |
|---|-----|-----|
| — Nouveau pigment rouge extrait du norprun. | II. | 406 |
| — PERRINS et GASTELL. Identité de la jamaïcine avec la berbérine. | II. | 259 |
| BUYR et SIEMENS. Fabrication de la soude au moyen du plâtre et du sel marin. | I. | 314 |
| BUIGNET. Compte rendu des travaux de la Société de pharmacie. . | I. | 6 |
| — et BUSSEY. Action réciproque de la crème de tartre et du sulfate de chaux pour servir à l'étude des vins plâtrés. | I. | 161 |
| — — Nouvelles observations sur l'acidité des vins plâtrés. | I. | 351 |
| — — Action de l'acide tartrique sur le sulfate neutre de Potasse. | II. | 5 |
| BUSCH. Conservation de la viande fraîche. | I. | 398 |
| BUSSY. L'homœopathie au sénat. | II. | 257 |
| — et BUIGNET. Action réciproque de la crème de ta tre et du sulfate de chaux pour servir à l'étude des vins plâtrés. | I. | 161 |
| — — Nouvelles observations sur l'acidité des vins plâtrés. | I. | 351 |
| — — Action de l'acide tartrique sur le sulfate neutre de potasse. | II. | 5 |

C

| | | |
|--|-----|-----|
| CAMOURS. Recherches sur les radicaux organiques. | I. | 421 |
| CAP. Note sur la découverte de l'oxygène. | I. | 43 |
| — Etude biographique sur Pierre Bayen. | I. | 106 |
| — Notice nécrologique sur Pyrame Morin, de Genève. | I. | 301 |
| — Notice nécrologique sur Guilliermond père, de Lyon. | I. | 301 |
| — Notice sur André Libavius. | II. | 468 |
| CARSTANJEN. Moyen de déterminer de minimes quantités d'alcool dans les liquides. | I. | 220 |
| — Procédé pour reconnaître l'alcool en petites quantités. | II. | 71 |
| CHERESOLF. De l'acide valérique et des valérates de quinine et de zinc. | I. | 263 |
| — De l'arsénite de strychnine. | I. | 343 |
| CHANCEL. De l'influence du plâtrage sur la composition des vins. . | I. | 347 |
| CHATIN. Analyse d'un traité de M. Payen sur les substances ali- mentaires. | I. | 226 |
| — Sur le lait de la chamelle à deux bosses. | I. | 264 |
| CHAUTRAN. Nouvel appareil de filtrage. | II. | 295 |
| CHAUVEAU. Danger de l'inoculation du virus dit vaccinovariolique. . | II. | 323 |
| CHRISTISON. Action de la fève de Calabar sur l'économie. | I. | 60 |
| CLEMM. Nouvel emploi du chlorure de magnésium. | I. | 314 |
| CLOES. Expériences et observations sur les matières grasses d'ori- gine végétale. | II. | 284 |

| | | |
|---|-----|-----|
| → Expériences et observations sur l'oxydation des huiles grasses d'origine végétale. | II. | 345 |
| COMMAILLE. Valérianate de quinine mêlé d'atropine. | I. | 269 |
| — et MILLON. Affinité de la caséine pour les acides. . . . | I. | 204 |
| — — De la caséine du lait et de ses affinités. . . . | II. | 144 |
| — — Affinité de la caséine pour les bases. | II. | 278 |
| CORENWINDER. Les feuilles des plantes exhalent-elles de l'oxyde de carbone. | I. | 203 |
| — Recherches chimiques sur la betterave. | I. | 273 |
| CRAFTS et FRIEDEL. Sur un alcool nouveau. | II. | 460 |
| CROOKES. Position à donner au thallium dans la classification des corps simples. | II. | 338 |
| CRUN. Transformation de l'acide amygdalique en acide atoluylique. . . . | II. | 418 |
| CUISINIER et LEPLAY. Difficultés signalées dans la fabrication du sucre de betterave. | I. | 175 |

D

| | | |
|--|-----|-----|
| DAILLE. Des organismes divers contenus dans les urines pathologiques. | II. | 450 |
| DALE. Action de la baryte sur les acides subérique et azélaïque | II. | 405 |
| DANCER. Sur les principes qui accompagnent l'esprit de bois brut. . . . | I. | 154 |
| DECAISNE. Traitement de la gale par l'huile de pétrole. | I. | 468 |
| DELARIVE. Sur les propriétés optiques que détermine dans diverses espèces de verre le passage d'une décharge électrique. | II. | 229 |
| DELEUIL. Machine pneumatique construite sur un nouveau principe. . . . | I. | 362 |
| DELVAUX. Action de l'acide chromique sur l'aniline.. . . . | II. | 250 |
| DENIAU. De l'administration de l'argent à l'intérieur, considérée au point de vue pharmaceutique. | II. | 130 |
| DESCHAMPS. Sur la liqueur d'absinthe. | II. | 250 |
| DENOIX. Emplâtre et sparadrap révulsifs au <i>thapsia</i> | I. | 449 |
| DIBBITS. Recherches des métaux alcalins dans l'eau du Rhin. . . . | II. | 344 |
| DIETZENBACHER. Sur quelques propriétés de l'acide azotique. . . . | II. | 227 |
| DOBRASCHINEY. Préparation de l'anémoneine. | I. | 319 |
| DRAPER et WHITLA. Formule d'un vin ferrugineux. | II. | 318 |
| DREYER. Sur un moyen de pulvérisation en usage au Mexique. . . . | I. | 366 |
| DULLO. Sur la falsification de la cire. | I. | 448 |
| — Procédé pour précipiter l'antimoine. | II. | 422 |
| DUMAS. Communication à l'occasion de la mort de M. Piria. . . . | II. | 282 |
| DURN. Présence de la Xanthine dans l'urine humaine. | II. | 182 |

E

| | | |
|---|-----|-----|
| ELSNER. Sur la matière grasse contenue dans la laine. | II. | 178 |
| ENGELBACH. Présence du rubidium et du vanadium dans le basalte. . . . | II. | 466 |

| | | |
|--|-----|-----|
| ERDMAN, KINLAY et MITTENSWEY. Essai sur l'indigo. | II. | 261 |
| ESPERANDIEU et DE LUYNES. Sur la préparation de l'acide pyrogal- lique. | II. | 378 |
| ESTOR et SAINT-PIERRE. Sur un appareil propre aux analyses des mélanges gazeux et spécialement au dosage des gaz du sang. . . | I. | 131 |
| — Sur le siège des combustions respiratoires. | I. | 468 |

F

| | | |
|---|-----|-----|
| FILHOL. Note sur les tannins. | I. | 346 |
| — Recherches sur les propriétés chimiques de la chlorophylle. . . | II. | 304 |
| FINCK. Sur l'acide aloétique. | II. | 77 |
| — Sur un dérivé de l'acide chrysammique. | II. | 422 |
| FISCHER. Acide oxybenzoïque. | II. | 173 |
| FITTIG. Sur les combinaisons homologues et isomères. | I. | 478 |
| — Sur le méthyle benzile. | I. | 478 |
| — et TOLLENS. Synthèse des hydrocarbures de la série ben- zoïque. | I. | 478 |
| FLEITTMANN. Les parasites du cuivre. | I. | 474 |
| FLEUROT. Sur la préparation du citrate de fer et de quinine. . . . | I. | 443 |
| FLEURY. Recherches chimiques sur la germination. | I. | 256 |
| FORT. Nouveau sparadrap à la gomme et à la glycérine. | I. | 418 |
| FRANKLAND. Sur le magnésium. | II. | 327 |
| FREMY. Recherches chimiques sur les ciments hydrauliques. . . . | II. | 20 |
| — Recherches chimiques sur la matière verte des feuilles. . . . | II. | 185 |
| — Recherches chimiques sur les ciments hydrauliques. . . . | II. | 265 |
| FRESÉNIUS. Solubilité de l'arséniate de magnésic et d'ammoniaque. . | I. | 393 |
| — Dosage de l'acide carbonique provenant des matières organiques ou contenu dans les eaux minérales. | I. | 471 |
| — Traité d'analyse chimique. Traduction par Forthomme. . . . | II. | 391 |
| FRIEDEL et CRAFTS. Sur un alcool nouveau. | II. | 460 |

G

| | | |
|--|-----|-----|
| GAILBORDES. Sur la préparation du biscuit de viande. | II. | 236 |
| GAL. Sur une nouvelle propriété générale des éthers. | I. | 133 |
| GASTELL, PERRINS et BUCHNER. Identité de la jamaïcine avec la berbérine. | II. | 259 |
| GASTINEL. Sur la culture de l'opium dans la haute Égypte. | I. | 415 |
| GAULTIER DE CLAUERY. Remplacement de l'alcool et de l'esprit de bois pour la dissolution des produits tinctoriaux provenant de l'aniline et de ses congénères. | I. | 426 |
| — Discours prononcé aux obsèques de M. Va- lenciennes. | I. | 459 |

| | | |
|---|-----|-----|
| GAUTIER. Sur une combinaison des acides cyanhydrique et iodhydrique. | II. | 335 |
| GERNEZ. Sur la cristallisation des solutions salines sursaturées et sur la présence normale du sulfate de soude dans l'air. | I. | 457 |
| — Causes d'erreur que présente l'étude des solutions sursaturées. | II. | 299 |
| — Addition à des notes précédentes sur la cristallisation des dissolutions sursaturées. | II. | 305 |
| — Nouvelles études sur les dissolutions sursaturées. | II. | 351 |
| GIBB. Sur l'action thérapeutique des bromures de lithium, de zinc et de plomb. | II. | 185 |
| GLADSTONE. Sur les huiles essentielles. | II. | 68 |
| GLENARD. Recherche de l'arsenic dans le nitrate de bismuth. | I. | 217 |
| GORLEY. Examen chimique d'une tumeur extraite de la paupière supérieure. | I. | 225 |
| — Action de l'huile volatile de térébenthine sur l'opium. | II. | 156 |
| GUIBOUT. Rapport sur la pepsine fait à la Société de pharmacie. | II. | 81 |
| — Note sur une falsification du quinquina gris de Loxa. | II. | 275 |
| — Observations sur les poids médicaux européens comparés au poids métrique. | II. | 425 |
| — Rapport sur les prix de l'École. | II. | 470 |
| GUIBOUT. Opiat de soufre contre les accidents saturnins. | II. | 319 |
| GUIGNIER. Méthode expérimentale pour introduire les gargarismes dans la cavité du larynx. | II. | 259 |

H

| | | |
|---|-----|-----|
| HAAF. Sur la solanine des pommes de terre. | I. | 396 |
| HAGER. Sur la préparation de l'acide chlorhydrique. | II. | 157 |
| HAHN. Sur les combinaisons du sélénium avec le phosphore. | II. | 75 |
| HANAMANN. Sur des mélanges réfrigérants. | I. | 597 |
| HARCOURT. Sur les peroxydes de potassium et de sodium. | I. | 77 |
| HARDY. Pommade contre l'alopecie. | II. | 318 |
| HAUER. Sur des alliages fusibles à base de cadmium. | II. | 417 |
| HEINTZ. Sur l'analyse spectrale du rubidium et du cæsium. | II. | 256 |
| HEBMANN. Sur l'ilménium. | II. | 543 |
| HERSCHELL. Sur l'hyposulfite de chaux. | I. | 239 |
| HIGGINS. Préparation de l'arséniate de soude. | II. | 177 |
| HIRSCHSPRUNG. Cristallisation de l'urée à la surface de la peau dans l'urémie. | II. | 247 |
| HJERPE et POLTZER. Préparation des allumettes chimiques sans phosphore. | II. | 315 |
| HLASIWETZ et BARTH. Sur les produits de la décomposition des résines par la potasse fondante. | II. | 173 |

| | | | |
|--------------------|--|---|-----|
| — | | Sur deux produits de la décomposition de la | |
| | résine de gaïac. Sur la résorcine. | II. | 53 |
| HOFFMANN. | Recherches sur la nature végétale de la levûre. | I. | 429 |
| HOPPESEYLER. | Sur l'empoisonnement par l'oxyde de carbone. | II. | 265 |
| HOUSSEAU. | Étude sur l'acide chlorhydrique arsénifère. | I. | 94 |
| — | | Influence des saisons sur les propriétés de l'air atmo- | |
| | sphérique. | II. | 312 |
| HUMPHRY. | Emploi du pétrole pour la vulcanisation du caoutchouc. | II. | 314 |
| HUMPERT. | Sur l'hydrogène arsénié et l'hydrogène antimonié. | II. | 419 |
| HUSEMANN et MARMÉ. | Sur les principes actifs de l'ellébore. | II. | 258 |

J

| | | | |
|----------|--|---|-----|
| JACOBI. | Procédé pour reconnaître la présence du seigle ergoté dans la farine. | II. | 265 |
| JEANNEL. | Sur l'étamage des vases culinaires et sur la poterie d'étain. | II. | 312 |
| — | | Recherches sur les solutions salines sursaturées. | |
| | | II. | 350 |
| — | | Note sur les étamages et la poterie d'étain. | |
| | | II. | 315 |
| JODIN. | Action chimique de la lumière sur quelques principes immédiats des végétaux. | I. | 55 |
| JONAS. | Sur la production du verdet. | II. | 314 |
| JONES. | Sur la rapidité avec laquelle l'organisme absorbe les cristalloïdes. | II. | 419 |
| JOULIE. | Études et expériences sur le sorgho à sucre. | I. | 163 |
| JOULIN. | Les potasses et les sodas de Stassfurt (Prusse). | II. | 321 |

K

| | | | |
|--------------------------------|--|--|-----|
| KAISER. | Sur la matière grasse de l'orge. | II. | 414 |
| KARMARSCH. | Application de l'alun cristallisé. | II. | 485 |
| KINLAY, MITTENZWEY et ERDMANN. | Essai sur l'indigo. | II. | 261 |
| KLETZINSKY. | Épuration de la paraffine brute. | I. | 158 |
| — | | Procédé pour préparer l'or muscif. | |
| | | II. | 422 |
| KNOP. | Sur l'acide phosphorique des terres arables. | I. | 477 |
| KOGLER. | Sur le cumène du goudron de houille. | II. | 484 |
| KORBE. | Transformation de l'acide acétique en acide malonique. | II. | 74 |
| KOLLER. | Analyse du beurre de muscade. | II. | 413 |
| KRAUT. | Application de l'alun cristallisé. | II. | 483 |
| KRAUT et VAN DELDEN. | Sur la catéchine. | I. | 154 |
| KUBEL. | Sur le ciment de Sorel à base d'oxyde de zinc. | I. | 312 |
| KUHNEMANN. | Sur le potassium. | I. | 77 |

L

| | | |
|---|-----|-----|
| LABORDE. Analyse spectrale simplifiée. | I. | 199 |
| LACROIX. Sur la falsification du séné par les feuilles de la globulaire turbith. | I. | 413 |
| LAILLER. Nouveaux faits pour servir à l'histoire de l'huile d'œuf. | I. | 180 |
| LALLEMANT. Sur l'ergot du diss. | I. | 444 |
| LAMBON. Électricité développée dans les eaux sulfureuses de Bagnères-de-Luchon. | I. | 276 |
| LAMY. Sur les alcools thalliques. | I. | 211 |
| — Sur les phosphates de thallium. | I. | 431 |
| LANDERER. Sur une falsification d'opium. | II. | 234 |
| LANGLOIS. Action comparative de l'eau distillée aérée et de l'eau de source ou de rivière sur le plomb et sur quelques autres métaux. | II. | 29 |
| LASPEYRES. Sur la présence du rubidium et du césium dans des roches primitives. | II. | 406 |
| LATOUR (Robert). Formule du collodion médicinal. | I. | 449 |
| LEFORT. Rapport fait à la Société de pharmacie sur le sirop de quinquina ferrugineux. | II. | 5 |
| — et ROBINET. Examen chimique de l'eau d'un puisard. | I. | 340 |
| LEPLAY et COUSINIER. Difficultés signalées dans la fabrication du sucre de betterave. | I. | 175 |
| LETTER (De). Sur l'emplâtre de cantharides. | I. | 447 |
| LEVEN et VIE. De l'alcaloïde de la fève du Calabar. | I. | 70 |
| LIÉBIG. Sur l'extrait de viande. | I. | 156 |
| LINDEMANN. Sur l'acétone monochlorée. | II. | 72 |
| LORIN. Mode de réduction dans les liqueurs neutres. | I. | 455 |
| — Sur l'action réciproque de la glycérine et de l'acide oxalique; application à la préparation industrielle de l'acide formique concentré et monohydraté. | II. | 288 |
| — Mode nouveau de préparation des éthers formiques. | II. | 292 |
| LUCA (De) et UBALDINI. Recherches chimiques sur l'asparagine extraite du <i>stigmaphyllon jatrophaefolium</i> | I. | 53 |
| — Recherches chimiques sur la composition des os découverts à Pompéi | I. | 125 |
| LUCANUS. Transformation des azotates en chlorures. | II. | 489 |
| LUDWIG. Sur la colchicine. | II. | 490 |
| — et STAHL. Sur les principes constituants de l'ivraie. | I. | 319 |
| LUYNES (De). Sur la préparation du tournesol. | I. | 141 |
| — et ESPERANDIEU. Sur la préparation et quelques propriétés de l'acide pyrogallique | II. | 578 |

M

| | | |
|---|-----|-----|
| MACFARLANE, BINKS et MACQUEEN. Nouveaux procédés de fabrication du chlore, de l'acide chlorhydrique et de la soude. | I. | 313 |
| MAGNUS. Sur la condensation des vapeurs à la surface des corps solides. | I. | 210 |
| MALY. Sur l'acide abiétique. | I. | 153 |
| — Synthèse de l'acide formique. | II. | 423 |
| MANBRÉ. Fabrication du glucose. | II. | 413 |
| MANOURY et SALMON. Sur l'intoxication saturnine due au plombage des meules de moulins à farine. | II. | 64 |
| MARCHAND. Composition des cendres de fucus. | II. | 276 |
| MARMÉ. Diffusion de l'inosite. | II. | 78 |
| — et HUSEMANN. Sur les principes actifs de l'ellébore. | II. | 258 |
| MARTIN (Stanislas). Sur la teinture d'ambre. | I. | 448 |
| MAUREY et PELOUZE. Mémoire sur la poudre-coton. | I. | 39 |
| MENDELEJEFF. Sur l'alcool. | II. | 481 |
| MENIÈRE. Des moisissures sur les toiles vésicantes. | II. | 158 |
| MERCIER. Études nouvelles sur les causes et les effets de la diathèse urique. | I. | 230 |
| MITTENZWEY, ERDMAN et KINLAY. Essai sur l'indigo. | II. | 261 |
| MEUNIER. Dissolution de quelques oxydes métalliques dans les alcalis caustiques en fusion. | I. | 359 |
| MEYER. Sur une réaction de la tyrosine. | I. | 155 |
| — Dosage de l'acide carbonique provenant des matières organiques ou contenu dans les eaux minérales. | I. | 471 |
| MILLON et COMMAILLE. Affinité de la caséine pour les acides. | I. | 204 |
| — De la caséine du lait et de ses affinités. | II. | 144 |
| — Affinité de la caséine pour les bases. | II. | 278 |
| MOHR. Sur l'altérabilité de l'acide oxalique. | I. | 399 |
| — Dosage de l'acide carbonique provenant des matières organiques ou contenu dans les eaux minérales. | I. | 471 |
| — Sur la pommade à l'iodure de potassium. | II. | 319 |
| MORIGAN. Sur la conservation des viandes. | II. | 236 |
| MOUTIER. Sur une propriété du soufre. | I. | 288 |
| MULDER. Dosage de l'acide carbonique provenant des matières organiques ou contenu dans les eaux minérales. | I. | 471 |
| MULLER. Acide cyanacétique. | II. | 74 |
| — Préparation de l'acide phénique. | II. | 402 |
| — Solubilité du quartz dans l'acide phosphorique. | II. | 416 |
| — Sur le lavage des précipités. | II. | 416 |
| MUSCULUS. De la dextrine. | II. | 455 |

N

| | | |
|---|-----|-----|
| NICKLÉ. Sur les éthers chloro et bromométalliques du thallium. . . | I. | 22 |
| — Sur l'existence du perchlorure de manganèse et de ses congénères du brome et de l'iode. | I. | 323 |
| — Sur l'antimoine détonant. | II. | 126 |
| — Séparation du plomb d'avec le bismuth. | II. | 213 |
| — Sur la raie spectrale du thallium. | II. | 275 |
| — Notice biographique sur Silberman. | II. | 304 |

O

| | | |
|---|-----|-----|
| OTTO. Sur l'acide érucique bromé. | II. | 400 |
|---|-----|-----|

P

| | | |
|--|-----|-----|
| PASTEUR. Sur les dépôts qui se forment dans les vins. | II. | 40 |
| PAYEN. De la réaction de la diastase sur la substance amyliacée dans différentes conditions. | I. | 303 |
| — Nouveau moyen de découvrir la paraffine dans la cire d'abeilles. | II. | 333 |
| — Sur l'iodure de potassium. | II. | 367 |
| PÉCHOLIER. Pourquoi la liqueur d'absinthe, à dose égale et au même état de concentration alcoolique que l'eau-de-vie, a-t-elle sur l'économie des effets plus prononcés? | II. | 387 |
| PELIKAN. Sur un nouveau poison du cœur provenant de l'incé ou onage, et employé au Gabon. | II. | 63 |
| PELOUZE. Sur une combinaison nouvelle d'eau et de carbonate de chaux. | I. | 273 |
| — De l'action des métalloïdes sur le verre et de la présence des sulfates alcalins dans tous les verres du commerce. | II. | 140 |
| — et MAUREY. Mémoire sur la poudre-coton. | I. | 39 |
| PERKIN. Production artificielle de la pyridine. | II. | 492 |
| PERRIN, BUCHNER et GASTEL. Identité de la jamaïcine avec la berbérine. | II. | 259 |
| PERSOZ. Nouvelle méthode pour déterminer la densité des solides. . | I. | 287 |
| PICCARD. Sur l'acide picrique. Nouveau chromogène. | I. | 317 |
| PLOSS. Empoisonnement mortel par l'emploi endermique de l'atropine. | I. | 60 |

| | | |
|--|-----|-----|
| POGGIALI. Résumé des travaux récents sur les densités de vapeurs dites anormales et sur la constitution du sel ammoniac. | I. | 369 |
| — Sur la fabrication du verre-mousseline. | II. | 220 |
| POLTZER et HIERPE. Préparation des allumettes chimiques sans phosphore.. . . . | II. | 315 |
| PONS. Titration des savons par la méthode volumétrique. | I. | 290 |
| PORRY. Sur les scories des hauts-fourneaux. | I. | 258 |
| PRESSE, Sur l'azuline. | II. | 68 |
| PREYER. Sur le principe actif du curare. | II. | 296 |

R

| | | |
|---|-----|-----|
| RABOT. Solidification instantanée du baume de copahu et de la térébenthine. | II. | 445 |
| RAKOWICKI et BRANDL. Analyse de la laine. | I. | 399 |
| REDTENBACHER. Sur l'extraction du rubidium et du césium | II. | 407 |
| REGNAULD. Études sur les changements de volume consécutifs à la saturation des dissolutions alcalines par les acides. | I. | 401 |
| — et ADRIAN: Expériences et observations sur l'éther sulfurique médical. | I. | 81 |
| REICH et RICHTER. Equivalent de l'indium. | II. | 420 |
| REISCHAUER. Les parasites du cuivre. | I. | 474 |
| RENAULT. Nouvelle méthode d'analyse quantitative applicable aux différents alliages. | I. | 355 |
| REVEIL. Application de la dialyse à la recherche des substances toxiques. | I. | 281 |
| — Annuaire pharmaceutique pour 1865. | I. | 305 |
| REYNOLDS et SPILLER. Solubilité de l'or dans les acides. | I. | 233 |
| REYNOSO. Sur l'extraction du sucre. | II. | 251 |
| RICHER. Machine électrique à plateau de soufre. | I. | 278 |
| RICHTER et REICH. Equivalent de l'indium. | II. | 420 |
| RIGHINI. Propriétés chimiques, physiologiques et thérapeutiques de l'iodoforme. | I. | 66 |
| ROBIN. Sur quelques antiseptiques. | I. | 511 |
| ROBINET. Examen du titre hydrotimétrique que présente l'eau de la Seine sur les deux rives dans l'intérieur de Paris. | I. | 269 |
| — Notice nécrologique sur Reveil. | II. | 57 |
| — et LEFORT. Examen chimique de l'eau d'un puisard. . . . | I. | 340 |
| ROBINET fils. Extrait d'un mémoire de Polacci, relatif à une analyse des vins de la province de Sienne. | II. | 84 |
| — Extrait d'un mémoire de MM. Polacci et Pasquini sur le dosage quantitatif du sucre dans les vins. | II. | 349 |
| RODWELL. Solubilité du sulfate de plomb dans l'eau. | II. | 415 |

| | | |
|--|-----|-----|
| RONALDS. Sur les parties les plus volatiles contenues dans le pétrole d'Amérique. | II. | 485 |
| ROSNER. Préparation de l'acide téréphtalique. | I. | 478 |
| ROUBAUD. De l'identité d'origine de la gravelle, des diabètes et de l'albuminurie. | I. | 465 |
| ROUSSIN. Étude sur les causes de la solidification du baume de copahu par la chaux et la magnésie. | I. | 521 |
| ROUX. Observations sur la conservation de l'eau dans les caisses en fer zingué. | I. | 99 |

S

| | | |
|---|-----|-----|
| SAINT-PIERRE et ESTOR. Sur un appareil propre aux analyses des mélanges gazeux. | I. | 151 |
| — — Sur le siège des combustions respiratoires. | I. | 468 |
| SALET. Sur la formule du chlorure de cyanogène liquide. | I. | 559 |
| SALMON et MANOURY. Sur l'intoxication saturnine due au plombage des meules de moulins à farine. | II. | 64 |
| SAYTZEFF. Sur l'acide paraoxybenzoïque. | II. | 173 |
| SCHAKUFFELE fils. Note sur l'emploi du sulfate d'indigo dans la décoloration du sucre. | II. | 128 |
| SCHALLER. Préparation du ferricyanure d'ammonium. | I. | 219 |
| SCHAPRINGER. Procédé pour reconnaître la présence du bois dans la pâte à papier. | II. | 181 |
| SCHERRER. Nouveau procédé d'épuration à l'usage des eaux potables. | I. | 394 |
| SCHLUN et BEILSTEIN. Sur l'isomérisation dans la série benzoïque. | II. | 420 |
| SCHNEPP. De l'action électrique des eaux minérales sulfureuses de Bonnes et d'Eaux-Chaudes. | II. | 141 |
| SCHOENBEIN. Action de l'oxygène sur les métaux. | I. | 73 |
| — Nouveaux réactifs pour l'eau oxygénée. | I. | 75 |
| SCHORAS et SICCARD. Sur les champignons vénéneux. | I. | 442 |
| SCHORLEMMER. Action du chlore sur le méthyle. | I. | 214 |
| — Identité de l'hydrure d'éthyle avec le méthyle. | I. | 478 |
| SCHOYEN. Sur un nouvel isomère de l'acide tartrique. | I. | 79 |
| SCHROETTER. Sur la lumière du magnésium. | II. | 410 |
| SCHUR. Sur le ver opaque. | I. | 78 |
| SCHUTZENBERGER. Action de l'acide acétique anhydre sur la cellulose, l'amidon, les sucres, la mannite et ses congénères, les glucosides et certaines matières colorantes végétales. | II. | 376 |
| SCHWAZ. Conservation de la glace en petite quantité. | II. | 317 |
| SCOUTTETEN. Recherches nouvelles pour démontrer que l'état électrique des eaux minérales est la cause principale de leur activité. | II. | 168 |

| | | |
|--|-----|-----|
| SERKAMP. Décomposition des acides succinique et pyrotartrique sous l'influence des rayons solaires. | II. | 67 |
| SICARD et SCHORAS. Sur les champignons vénéneux. | I. | 442 |
| SIEMENS et BUFF. Fabrication de la soude au moyen du plâtre et du sel marin. | I. | 314 |
| SIMPSON. Sur la syphilisation comme moyen de guérir la syphilis constitutionnelle. | II. | 69 |
| SMITH (Th. et H.). Sur une nouvelle substance alcaline découverte dans la racine d'aconit napel. | I. | 142 |
| SONSTADT. Nouveau réactif pour la chaux. | II. | 183 |
| SPILLER et REYNOLDS. Solubilité de l'or dans les acides. | I. | 253 |
| SPERGATIS. Sur la résine de turbith. | I. | 256 |
| STHAL et LUDWIG. Sur les principes constituants de l'ivraie. . . . | I. | 319 |
| STAHLSCHMIDT. Sur l'iodure d'azote et quelques-uns de ses dérivés. . | I. | 254 |
| — Sur l'azoture de fer et sur la présence de l'azote dans l'acier. | II. | 153 |
| STAMMER. Faits concernant la betterave à sucre. | I. | 259 |
| — Sur la production de la mélasse dans l'extrait de sucre de betterave. | II. | 73 |
| STEIN. Identité de la chrysopierine avec l'acide vulpinique. | I. | 317 |
| STOKES. Moyen de distinguer les substances par leurs propriétés optiques. | I. | 292 |
| STOLBA. Dosage de l'acide carbonique provenant des matières organiques ou contenu dans les eaux minérales. | I. | 471 |
| STRECKER. Recherches sur le thallium. | II. | 340 |
| STROBER et WHELPHEY. Traitement des pyrites aurifères. | II. | 262 |
| STUART. Sur l'azoture de fer et sur la présence de l'azote dans l'acier. | II. | 253 |
| STODR. Sur l'everniine. | I. | 257 |

T

| | | |
|---|-----|-----|
| TESSIER DU MOTAY. Sur la fabrication du fluorure de silicium. . . . | II. | 484 |
| THÉNUS. Production directe du goudron de houille. | II. | 412 |
| TICHBORN. Sur l'extraction et la conservation des principes aromatiques des végétaux au moyen de la glycérine. | II. | 311 |
| — Extraction des arômes au moyen de la glycérine. | II. | 415 |
| THOMPSON. Essai des pyrites aurifères. | II. | 262 |
| TOLLENS et FITTIG. Synthèse des hydrocarbures de la série benzéique. | I. | 478 |
| TRÉCUL. Production de plantules amylières dans les cellules végétales pendant la putréfaction. Chlorophylle cristallisée. | II. | 362 |
| TROUSSEAU. Elixir anti-asthmaticque d'Aubrée. | I. | 220 |

| | | | |
|-------------|--|-----|-----|
| — | Pilules contre la constipation. | I. | 450 |
| TUTTSCHKEW. | Sur de nouvelles huiles minérales. | II. | 68 |

U

| | | | |
|----------------------|---|-----|-----|
| UBALDINI et DE LUCA. | Recherches chimiques sur l'asparagine extraite du <i>stigmaphyllon jatrophaefolium</i> | I. | 55 |
| ULEX. | Sur la diffusion du cuivre. | II. | 411 |

V

| | | | |
|----------------------|---|-----|----------|
| VANDELDEN et KRAUT. | Sur la catéchine. | I. | 154 |
| VASSE. | Eau pour teindre en noir les cheveux. | II. | 320 |
| VIE et MANUEL LEVEN. | De l'alcaloïde de la fève de Calabar. | I. | 70 |
| VIGLA. | Sur l'épidémie actuelle de choléra. | II. | 398, 474 |
| VIOLETTE. | Recherches sur la cause de la cristallisation des solu- tions salines sursaturées. | I. | 453 |
| — | Sur la cause de la cristallisation des solutions sursatu- rées et sur la dissémination du sulfate de soude dans l'air. | II. | 393 |
| VOGEL. | Recherches du chlore au moyen de l'iodure d'amidon. | II. | 72 |
| — | Sur l'esprit de savon. | II. | 179 |
| VOHL. | Sur la chlorophylle. | II. | 424 |
| VON ESELE. | Sur une nouvelle classe de combinaisons organiques sulfurées. | I. | 215 |
| VRY (De). | Sur le sucre de palmier. | I. | 270 |
| — | Sur les écorces de quinquina de l'Inde anglaise. | I. | 447 |

W

| | | | |
|-------------|--|-----|-----|
| WAGNER. | Sur la fabrication du bichlorure de mercure. | II. | 171 |
| WARRENTRAP. | Sur la combustion lente des lignites. | I. | 477 |
| WARRINGTON. | Sur le dosage de la magnésie. | II. | 177 |
| — | Action du prussiate rouge sur les sels de sesquioxide de fer. | II. | 416 |
| WEBER. | Combinaisons de l'acide chloroazoteux avec les acides chlorométalliques. | I. | 76 |
| — | Essai des objets dorés. | II. | 262 |
| WZGL. | Sur les combinaisons des ammoniums métalliques. | I. | 216 |
| WEIL. | Nouveaux procédés ayant pour but de revêtir les métaux d'une couche adhérente et brillante d'autres métaux. | I. | 126 |
| WELTZER. | Dosage de l'acide azotique dans les eaux potables. | I. | 594 |

| | | |
|---|-----|-----|
| WERNER. Sur une solution alcaline de térébenthine pour le pansement des plaies. | II. | 234 |
| WERSTRAET. Nouveau mode de dosage des sulfures. | I. | 283 |
| WHELPHEY et STROBER. Traitement des pyrites aurifères. | II. | 262 |
| WHITELAW. Sur l'utilisation de la saumure. | II. | 255 |
| WHITLA et DRAPER. Formule d'un vin ferrugineux. | II. | 318 |
| WILBRAND et BEILSTEIN. Sur l'acide nitrodracylique. | II. | 420 |
| WITTSTEIN. Dégagement spontané de l'iode libre dans une eau minérale. | I. | 159 |
| — Sur un principe immédiat du ratanhia. | I. | 235 |
| — Dosage de l'arsenic. | I. | 592 |
| — Sur l'altérabilité de l'acide oxalique. | I. | 599 |

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS LES TOMES I ET II

DU

JOURNAL DE PHARMACIE ET DE CHIMIE.

A

| | | |
|---|-----|-----|
| Absinthe (liqueur d'). Pourquoi à dose égale et au même degré de concentration alcoolique que l'eau-de-vie, a-t-elle sur l'économie des effets plus prononcés ; par Pécholier. | II. | 387 |
| Acétone monochlorée (sur l') ; par Linnemann. | II. | 72 |
| Acide abiétique (sur l') ; par Mahly. | I. | 153 |
| — acétique. Sa transformation en acide malonique ; par Kolbe. | II. | 74 |
| — acétique anhydre (action de l') sur la cellulose, l'amidon, les sucres, la mannite et ses congénères, les glucosides et certaines matières colorantes végétales ; par Schutzenberger. | II. | 376 |
| — aloétique ; par Fink. | II. | 77 |
| — amygdalique. Sa transformation en acide atoluylique ; par Crum. | II. | 418 |
| — azotique. Son dosage dans les eaux potables ; par Weltzien. | I. | 394 |
| — — Sur quelques-unes de ses propriétés ; par Dietzenbacher. | II. | 227 |
| — carbonique provenant des matières organiques ou contenu dans les eaux minérales. Son dosage ; par Mulder, Frésenius, Stolba, Meyer, Mohr. | I. | 471 |
| — chlorhydrique arsenifère du commerce ; par Houzeau. | I. | 94 |
| — — Sa préparation ; par Hager. | II. | 157 |
| — chloroazoteux. Ses combinaisons avec les acides chlorométalliques ; par Weber. | I. | 76 |
| — chromique. Son action sur l'aniline ; par Delvaux. | II. | 230 |
| — chrysammique (sur un dérivé de l') ; par Fink. | II. | 422 |
| — cyanacétique ; par Muller. | II. | 74 |
| — cyanhydrique (nouvelle réaction pour l') ; par Braun. | II. | 257 |
| — — Sa combinaison avec l'acide iodhydrique ; par Gautier. | II. | 555 |
| — erucique bromé (sur l') ; par Otto. | II. | 489 |
| — formique. Sa synthèse ; par Maly. | II. | 425 |

| | | |
|--|-----|-----|
| — nitrodracylique; par Wilbrand et Beilstein. | II. | 420 |
| — oxalique. Son altérabilité; par Wittstein et Mohr. | I. | 399 |
| — oxybenzoïque; par Fisher. | II. | 173 |
| — paraoxybenzoïque (sur l'); par Saytzeff. | II. | 173 |
| — phénique. Sa préparation; par Muller. | II. | 408 |
| — phosphorique (sur l') des terres arables; par Knop. | I. | 477 |
| — picrique. Nouveau chromogène; par Piccard. | I. | 317 |
| — pyrogallique (sur la préparation et quelques propriétés de l'); par de Luynes et Esperandieu. | II. | 378 |
| — pyrotartrique. Sa décomposition sous l'influence des rayons solaires; par Seekamp. | II. | 67 |
| — succinique. Sa décomposition sous l'influence des rayons solaires; par Seekamp. | II. | 67 |
| — sulfurique. Sa purification; par Buchner. | I. | 444 |
| — tartrique (sur un nouvel isomère de l'); par Schoyen. | I. | 79 |
| — — Son action sur le sulfate neutre de potasse; par Bussy et Buignet. | II. | 5 |
| — — procédé pour le reconnaître en présence de l'acide borique; par Barfoed. | II. | 70 |
| — téréphthalique. Sa préparation; par Rosler. | I. | 478 |
| — valérianique. Valérianates de quinine et de zinc; par Céré- sol. | I. | 265 |
| Aconit napel (nouvelle substance alcaline découverte dans l'); par Th. et H. Smith. | I. | 142 |
| Air atmosphérique. Influence des saisons sur ses propriétés; par Houzeau. | II. | 212 |
| Alcool. Moyen d'en constater de minimas quantités dans les liqui- des; par Carstanjen. | I. | 220 |
| — procédé pour en reconnaître de petites quantités dans les liquides; par Carstanjen. | II. | 71 |
| — (sur l'); par Mendelejeff. | II. | 481 |
| Alcool nouveau (Sur un); par Friedel et Crafts. | II. | 460 |
| Alcools thalliques; par Lamy. | I. | 211 |
| Alliages (Nouvelles méthodes d'analyse quantitative pour les); par Renault. | I. | 355 |
| — fusibles à base de cadmium; par de Hauer. | II. | 417 |
| Allumettes chimiques sans phosphore. Leur préparation; par Hjerpe et Poltzer. | II. | 315 |
| Alopécie (pommade contre l'); par Hardy. | II. | 318 |
| Alun cristallisé sur uno de ses applications; par Kraut et Kar- masch. | II. | 485 |
| Ammoniums métalliques (sur les combinaisons des); par Wegl. | I. | 216 |
| Analyse chimique quantitative; par Frésenius. Traduit de l'alle- mand par Forthomme. | II. | 391 |

| | | |
|---|-----|-----|
| — spectrale simplifiée ; par Laborde. | I. | 199 |
| — — du rubidium et du césium ; par Heintz. | II. | 256 |
| Anémone. Sa préparation ; par Dobraschney. | I. | 319 |
| Annuaire pharmaceutique ; par Reveil. | I. | 305 |
| Antimoine. Procédé pour le précipiter ; par Dullo | II. | 422 |
| — détonant ; par Nicklès | II. | 126 |
| Argent. Formule pour son administration à l'intérieur ; par Déniau. | II. | 150 |
| Arséniate de magnésie et d'ammoniaque. Sa solubilité ; par Pré- sénias. | I. | 392 |
| — de soude. Sa préparation ; par Higgins. | II. | 177 |
| Arsenic. Sa recherche dans le sous-nitrate de bismuth ; par Glénard | I. | 217 |
| — Son dosage ; par Wittstein. | I. | 392 |
| Arsénite de strychnine (Sur l') ; par Ceresoli. | I. | 343 |
| Asparagine (Recherches chimiques sur l'), par de Luca et Ubaldini. | I. | 53 |
| Atropine. Empoisonnement mortel par son emploi endermique ; par Ploss. | I. | 68 |
| Azotates. Leur transformation en chlorures. | II. | 499 |
| Azoture de fer. Présence de l'azote dans l'acier ; par Backer, Stahlschmidt et Stuart. | II. | 253 |
| Azulène (sur l') ; par Presse. | II. | 68 |

B

| | | |
|--|-----|-----|
| Bagnères-de-Luchon. (Électricité développée dans les eaux sulfu- reuses de) ; par Lambon. | I. | 276 |
| Baryte. Son action sur les acides subérique et azélaïque ; par Dale. | II. | 405 |
| Baume de copahu. Étude sur sa solidification par la chaux et la magnésie ; par Roussin. | I. | 321 |
| — Sur sa solidification instantanée ; par Rabot. | II. | 445 |
| Bayen (Étude biographique sur) ; par Cap. | I. | 106 |
| Benzine. Moyens qui permettent d'en reconnaître de petites quantités | II. | 177 |
| Betterave à sucre (Faits concernant la) ; par Stammer. | I. | 239 |
| — (Recherches chimiques sur la) ; par Corenwinder | I. | 273 |
| Beurre de muscade (Analyse du) ; par Koller. | II. | 415 |
| Biscuit de viande. Sur sa préparation ; par Gail-Bordez. | II. | 236 |
| Bismuth. Sa séparation d'avec le plomb ; par Nicklès. | II. | 218 |
| Bromures de lithium, de zinc et de plomb (Sur l'action thérapeutique des) ; par Gibb. | II. | 185 |

C

| | | |
|--|----|----|
| Calabar. (Action de la fève de) sur l'économie ; par Christison. | I. | 60 |
| — (Empoisonnement par la fève du). | I. | 69 |

| | | |
|---|-----|------------------------|
| — (Alcoolide de la fève du); par Vée et Leven. | I. | 70 |
| — (Sur le papier de); par Bell. | I. | 59 |
| Calomel. Procédé pour y reconnaître la présence du sublimé; par Bonnewyn. | II. | 79 |
| Carbonate de chaux. Sur une nouvelle combinaison qu'il forme avec l'eau; par Pelouze.. . . . | I. | 278 |
| Caséine. Son affinité pour les acides; par Millon et Commaille. . . | I. | 204 |
| — du lait. Ses affinités; par Millon et Commaille. | I. | 144 |
| — Son affinité pour les bases; par Millon et Commaille. . . | II. | 278 |
| Catéchine (Sur la); par Kraut et Van Delden. | I. | 154 |
| Chaleur animale (Sur la); par Berthelot. | II. | 189 |
| Champignon vénéneux (Sur les); par Sicard et Choras. | I. | 442 |
| Chaux (Nouveau réactif pour la); par Sonstadt.. . . . | II. | 183 |
| Chlore. Son action sur le méthyle; par Schorlemmer. | I. | 214 |
| — Sa recherche au moyen de l'iodure d'amidon. | II. | 72 |
| Chlorophylle. Recherches sur ses propriétés chimiques; par Filhol. . | II. | 504 |
| — cristalline; par Trécul. | II. | 562 |
| Chlorure de magnésium (Nouvel emploi du); par Clemm. | I. | 314 |
| — (Bi) de mercure. Sur sa fabrication; par Wagner. | II. | 171 |
| Chlorures. (Action de quelques métaux sur les); par Boettger. . . . | I. | 395 |
| Choléra (Epidémie actuelle de); par Vigla. | II. | 398, 474 |
| Chronique. | I. | 65, 146, 300, 383 |
| — | II. | 57, 165, 246, 390, 470 |
| Ciment de Sorel à base d'oxyde de zinc; par Kubel. | I. | 318 |
| Ciments hydrauliques (Recherches sur les); par Frémy.. . . . | II. | 20 |
| — — — — — | II. | 265 |
| Cire. Sur sa falsification; par Dullo. | I. | 448 |
| — Nouveau moyen d'y découvrir la paraffine; par Payen.. . . . | II. | 233 |
| Citrate de fer et de quinine. Sa préparation; par Fleurot. | I. | 443 |
| Codéine. Son action comparée à celle de la morphine; par Berthé.. | I. | 229 |
| Codex (Publication du nouveau).. | II. | 80 |
| Cobalt (Sur une nouvelle réaction du); par Braun. | II. | 256 |
| Colchicine (Sur la); par Ludwig. | II. | 490 |
| Collodion médicinal (Formule du); par Robert Latour. | I. | 449 |
| Combustions respiratoires. Leur siège; par Estor et Saint-Pierre. . | I. | 468 |
| Concours pour les emplois de pharmacien élève à l'Ecole impériale du service de santé militaire de Strasbourg. | I. | 586 |
| Concours pour l'admission aux emplois de pharmacien stagiaire à l'Ecole du Val-de-Grâce. | I. | 463 |
| Congrès des sociétés de pharmacie de France (circulaire). | I. | 457 |
| Coton (sur l'huile de); par Adriani. | II. | 180 |
| Crème de tartre. Son action sur le sulfate de chaux; par Bussy et Buignet. | I. | 161 |

| | | |
|--|-----|-----|
| Cristalloïdes. Rapidité avec laquelle ils sont absorbés par l'otga- | | |
| nisme; par Jones. | II. | 419 |
| Cuivre (sur les parasites du); par Reschauer et Fletmann. | I. | 474 |
| — (Sur le diffusion du); par Ulex. | II. | 411 |
| Cumène du goudron de houille (sur le); par Kogler. | II. | 484 |
| Curare. Sur son prencipe actif; par Preyer. | II. | 296 |
| Curarine. Note sur ses effets physiologiques; par Cl. Bernard. . . | II. | 165 |
| Cyanogène (chlorure de) liquide, sa formule; par Salet. | I. | 559 |

D

| | | |
|---|-----|-----|
| Décharges électriques. Propriétés optiques qu'elles déterminent dans | | |
| diverses espèces de verre; par Delarive. | II. | 229 |
| Décret impérial relatif au stage des élèves en pharmacie qui se | | |
| destinent au service de santé militaire. | I. | 148 |
| Décret sur la réorganisation des corps de santé de la marine. . . . | II. | 251 |
| Densité. Nouvelle méthode pour la déterminer dans les corps so- | | |
| lides; par Persoz. | I | 287 |
| Densités de vapeur dites anormales, et de la constitution du sel am- | | |
| moniac; par Poggiale. | I. | 569 |
| Dextrine (de la); par Musculus | II. | 455 |
| Dialyse. Son application à la recherche des substances toxiques; | | |
| par Reveil. | I. | 281 |
| Diastase. Son action sur la substance amylacée dans des différentes | | |
| conditions; par Payen. | I. | 565 |
| Diathèse urique. Études nouvelles sur ses causes et ses effets; par | | |
| Mercier. | I. | 250 |
| Dissolutions surzaturées (Nouvelles études sur les); par Gernez. . . | II. | 551 |

E

| | | |
|---|-----|-----|
| Eau. Observations sur sa conservation dans les caisses en fer | | |
| zingué; par Roux. | I. | 99 |
| — distillée. Son action comparée avec celle de l'eau de source sur | | |
| le plomb et quelques autres métaux; par Langlois. | II. | 29 |
| — du Rhin (Recherches des métaux alcalins dans l'); par Dibbits. II. | | 544 |
| — de Seine. Examen du titre hydrotimétrique qu'elle présente | | |
| sur ses deux rives, dans l'intérieur de Paris; par Robinet. . . . | I. | 209 |
| — d'un puisard. Son examen chimique; par Robinet et Lefort. I. | | 510 |
| — oxygénée (Nouveaux réactifs pour l'); par Schonbein. | I. | 75 |
| — pour teindre en noir les cheveux; par Vasse. | II. | 529 |
| Eaux potables (Nouveau procédé d'épuration à l'usage des); par | | |
| Scheerer. | I. | 594 |

| | | |
|---|-----|-----|
| Eaux de Vals et de Vichy (Parallèle entre les) au point de vue chimique et thérapeutique; par le docteur Tourette. Extrait par F. Boudet. | II. | 467 |
| Electricité. Elle est la cause de l'efficacité des eaux minérales; par Scoutteten. | II. | 168 |
| Elixir antiasthmatic d'Aubrée; par Trousseau. | I. | 220 |
| Ellébore. Sur ses principes actifs; par Husemann et Marmé. . . . | II. | 258 |
| Emplâtre de cantharides (Sur l'); par de Letter. | I. | 447 |
| — révulsif au thapsia; par Desnoix. | I. | 449 |
| Encre pour écrire en relief sur le zinc; par Boettger. | II. | 320 |
| Épidémie de Saint-Petersbourg. | I. | 387 |
| Ergot du Diss (sur l'); par Lallemant. | I. | 444 |
| Errata relatif au mémoire de Nicklès sur les halothallates. | I. | 160 |
| — dans le numéro de mars. | I. | 320 |
| Esprit de bois brut. Sur les principes qui les accompagnent; par Dancer. | I. | 154 |
| Étamages (note sur les) et la poterie d'étain; par Jeannel. | II. | 375 |
| Éther sulfurique médicinal (expériences et observations sur l'); par Regnaud et Adrian. | I. | 81 |
| — monochloré (sur quelques réactions de l'); par Bauer. . . . | II. | 76 |
| Éthers (sur une nouvelle propriété générale des); par Gal. | I. | 133 |
| — formiques (mode nouveau de préparation des); par Lorin. . . . | II. | 292 |
| Evernine (sur l'); par Stude. | I. | 237 |
| Exposition universelle de 1867. | II. | 241 |

F

| | | |
|---|-----|-----|
| Faine (analyse de la); par Brandl et Rakowiecki. | I. | 399 |
| Fermentation alcoolique (sur la); par Berthelot. | I. | 137 |
| Ferricyanure d'ammonium. Sa préparation; par Schaller. | I. | 219 |
| Feuilles (recherches chimiques sur la matière verte des); par Frémy. . . | II. | 185 |
| Filtrage (nouvel appareil de); par Chautran. | II. | 295 |
| Fluorure de silicium. Sur sa fabrication; par Tessier du Motay. . . . | II. | 484 |
| Fucus (composition des cendres de); par Marchand. | II. | 276 |
| — crispus (sur le); par Ch. Blondeau. | II. | 159 |
| — vesiculosus et nodosus. Examen du gaz contenu dans leurs vésicules; par Baudrimont. | II. | 446 |

G

| | | |
|--|-----|-----|
| Gale. Son traitement par l'huile de pétrole; par Decaisne. | I. | 468 |
| Gaz (sur les) contenus dans l'intestin des nouveau-nés; par Breslau. . . | I. | 470 |
| Génération spontanée (rapport sur les expériences relatives à la); par Balard. | II. | 45 |
| Germination (recherches chimiques sur la); par Fleury. | I. | 256 |

| | | |
|--|-----|-----|
| Glace. Sa conservation en petite quantité ; par Schwaz. | II. | 317 |
| Glycérine (sur l'extraction et la conservation des principes aromatiques des végétaux au moyen de la) ; par Tichborne. | II. | 311 |
| — (extraction des aromes au moyen de la) ; par Tichborne. | II. | 415 |
| — (sur l'action réciproque de la) et de l'acide oxalique ; par Lorin | II. | 269 |
| Glucose (fabrication du) ; par Manbré. | II. | 415 |
| Goudron de houille. Sa production directe ; par Thénies. | II. | 412 |
| Guilliermond père, de Lyon (notice nécrologique sur) ; par Cap. | I. | 501 |

H

| | | |
|---|-----|----------|
| Homœopathie au sénat ; par Bussy. | II. | 237 |
| Hôpitaux (discussion sur les conditions de salubrité des). | I. | 149 |
| Huile d'œuf. Nouveaux faits pour servir à son histoire ; par Lailier. | I. | 190 |
| Huile volatile de térébenthine. Son action sur l'opium ; par Gobley. | II. | 156 |
| Huiles essentielles (sur des) ; par Gladstone. | II. | 68 |
| — grasses d'origine végétale (sur l'oxidation des) ; par Cloez. | II. | 284, 345 |
| Huiles minérales (sur des) ; par Tuttschew. | II. | 68 |
| Hydrocarbures de la série benzoïque. Leur synthèse ; par Tollens et Fittig. | I. | 478 |
| Hydrogène arsénié et antimonié (Sur l') ; par Humpert. | II. | 419 |
| Hydruie d'éthyle. Son identité avec le méthyle ; par Schorlemmer. | I. | 478 |
| Hypochlorite de soude. Sa préparation. | I. | 145 |
| Hyposulfite de chaux (sur l') ; par Herschel. | I. | 239 |

I

| | | |
|---|-----|-----|
| Ihménium (sur l') ; par Hermann. | II. | 345 |
| Indigo (essai sur l') ; par Erdman, Kinlay et Mittenzwey. | II. | 261 |
| Iodium (équivalent de l') ; par Reieb et Richter. | II. | 420 |
| Inosite (diffusion de l') ; par Marmé. | II. | 78 |
| Iode. Son dégagement spontané dans une eau minérale ; par Wittstein. | I. | 159 |
| Iodoforme. Ses propriétés chimiques, physiologiques et thérapeutiques ; par Rhigbini. | I. | 66 |
| Iodure d'azote et quelques-uns de ses dérivés ; par Stahlachmidt. | I. | 254 |
| Iodure de potassium (sur l') ; par Payen. | II. | 367 |
| Isomérisie (sur une nouvelle classe d') ; par Berthelot. | I. | 241 |
| Ivraie. Sur ses principes constituants ; par Ludwig et Stahl. | I. | 319 |

J

| | | |
|--|-----|-----|
| Jamaïcine. Son identité avec la berbérine ; par Gastell, Perrins et Buchner. | II. | 259 |
|--|-----|-----|

K

| | | |
|--|----|----|
| Kirsch. Sa falsification par l'eau de laurier-cerise; par Boudet.. . . | I. | 35 |
|--|----|----|

L

| | | |
|--|-----|-----|
| Laine (sur la matière grasse contenue dans la); par Elsner. . . . | II. | 178 |
| Lait de la chamelle à deux bosses (sur le); par Chatin. | I. | 364 |
| Levûre. Recherches sur sa nature végétale; par Hoffmann. | I. | 429 |
| Libavius (notice sur); par Cap. | II. | 468 |
| Lichens (sur la matière colorante jaune de quelques); par Bolley. . | I. | 517 |
| Lignites. Sur leur combustion lente; par Warrentropp. | I. | 477 |
| Liqueur d'absinthe (sur la); par Deschamps, d'Avallon. | II. | 250 |
| — de bismuth. | I. | 221 |
| Lumière. Son action sur quelques principes immédiats des végé- taux; par Jodin. | I. | 55 |

M

| | | |
|---|-----|-----|
| Machine électrique à plateau de soufre; par Richer. | I. | 278 |
| — pneumatique construite sur un nouveau principe; par Deleuil. | I. | 362 |
| Magnésie (sur le dosage de la); par Warrington. | II. | 177 |
| Magnésium (sur le); par Frankland. | II. | 327 |
| — (lumière de). | II. | 385 |
| — (sur la lumière du); par Schroetter. | II. | 410 |
| <i>Mahonia ilicifolia</i> . Des produits industriels que l'on en peut reti- rer; par Boutin. | I. | 128 |
| Manganèse (perchlorure de). Son existence; par Nicklès. | I. | 328 |
| Matières grasses d'origine végétale (expériences et observations sur les); par Cloez. | II. | 284 |
| Mélanges réfrigérants (sur des); par Hanamann. | I. | 397 |
| Mélasse. Sa production dans l'extraction du sucre de betterave; par Stammer. | II. | 75 |
| Métalloïdes. Leur action sur le verre; par Pelouze. | II. | 146 |
| Méthyle benzile (sur le); par Fittig. | I. | 478 |
| Morin, de Genève (notice nécrologique sur); par Cap. | I. | 301 |
| Morphine. Son action comparée avec celle de la codéine; par Berthé. . | I. | 229 |
| Moutarde (essai de l'essence de). | I. | 159 |
| Musculine (marmelade de). | I. | 222 |

N

| | | |
|---|-----|-----|
| Naphthylamine. Sa préparation ; par Boettger. | I. | 398 |
| Nerprun (Nouveau pigment rouge extrait du); par Buchner. . . . | II. | 486 |
| Nickel. Sa présence dans le plomb ; par Baker. | I. | 475 |
| Nitrate de bismuth (recherche de l'arsenic dans le); par Glénard. . | I. | 217 |
| Noir animal. Sa révivification ; par Beanes. | II. | 184 |

O

| | | |
|--|-----|-----|
| Opiat de soufre contre les accidents saturnins ; par Guibout. . . . | II. | 319 |
| Opium. Sa culture dans la haute Égypte ; par Gastinel. | I. | 415 |
| — (sur une falsification d'); par Landerer. | II. | 254 |
| Or. Sa solubilité dans les acides ; par Reynolds et Spiller. | I. | 235 |
| — en poudre. Sa préparation ; par Brescius. | II. | 154 |
| — et argent. Moyen de les séparer de leur alliage avec le plomb. II. | | 420 |
| — mussif. Procédé pour le préparer ; par Kletzinsky. | II. | 422 |
| Orge (sur la matière grasse de l'); par Kaiser. | II. | 414 |
| Os découverts à Pompéi. Recherches chimiques sur leur composi- tion ; par de Luca. | I. | 125 |
| Oxyde (Per) de baryum. Sa purification ; par Brodie. | II. | 487 |
| Oxyde de carbone (sur l'empoisonnement de l'); par Hoppe Seyler. II. | | 263 |
| Oxydes métalliques (dissolution de quelques) dans les alcalis caus- tiques en fusion ; par Meunier. | I. | 359 |
| Oxygène (note sur la découverte de l'); par Cap. | I. | 45 |
| — Son action sur les métaux ; par Schonbein. | I. | 75 |

P

| | | |
|--|-----|----------|
| Paraffine. Nouveau moyen de la découvrir dans la cire d'abeilles ; par Payen. | II. | 233 |
| — brute. Son épuration ; par Kletzinsky. | I. | 156 |
| Pepsine (rapport sur la); par Guibourt. | II. | 81 |
| Permanganate de potasse et ses incompatibles. | I. | 140 |
| Pétrole. Son emploi pour la vulcanisation du caoutchouc ; par Humphrey. | II. | 314, 586 |
| — d'Amérique (sur les parties les plus volatiles contenues dans le); par Ronalds. | II. | 485 |
| Phosphore (sur la pulvérisation du); par Blondlot. | I. | 72 |
| — noir (recherche sur le); par Blondlot. | I. | 407 |
| Pilules contre la constipation ; par Trousseau. | I. | 450 |
| Piria. Communication à l'occasion de sa mort ; par Dumas. . . . | II. | 292 |
| Plomb. Sa séparation d'avec le bismuth ; par Nicklès. | II. | 218 |
| — (présence du nickel dans le); par Baker. | I. | 476 |

| | | |
|---|-----|-----|
| Poids médicaux européens comparés au poids métrique. Observations par Guibourt. | II. | 425 |
| Pommade à l'iodure de potassium ; par Mohr. | II. | 319 |
| Potasses et soudes de Stassfurt ; par Joulin. | II. | 581 |
| Potassium (Sur le) ; par Kunhemann. | I. | 77 |
| — (Sur les peroxydes de) ; par Harcourt. | I. | 77 |
| Poudre coton. (Mémoire sur le) ; par Pelouze et Maurey. | I. | 39 |
| Poudres. Sur leur conservation ; par Bréau. | I. | 446 |
| Précipités (Sur le lavage des) ; par Muller. | II. | 416 |
| Procès-verbaux de la Société de pharmacie. I. 63, 144. 224, 298, 380, 455 | | |
| — II. 55, 160, 245, 388, 464 | | |
| Prussiate rouge. Son action sur les sels de sesquioxyde de fer ; par Warington. | II. | 418 |
| Pulvérisation. Mode en usage au Mexique ; par Dreyer. | I. | 566 |
| Pyridine. Sa production artificielle ; par Perkin. | II. | 492 |
| Pyrites aurifères. Leur traitement ; par Strauber et Whelphey. . . | II. | 262 |
| — Leur essai ; par Thompson. | II. | 262 |

Q

| | | |
|---|-----|-----|
| Quartz. Sa solubilité dans l'acide phosphorique ; par Muller. | II. | 416 |
| Quinquina gris de Loxa. Sa falsification ; par Guibourt. | II. | 275 |
| Quinquinas (Sur les écorces de) de l'Inde anglaise ; par de Vry. . . | I. | 447 |

R

| | | |
|---|-----|-----|
| Radicaux organiques. (Recherches sur les) ; par Cahours. | I. | 421 |
| Ratanhia (Sur un principe immédiat du) ; par Wittstein. | I. | 255 |
| Réduction (Mode de) dans les liqueurs neutres ; par Lorin. | I. | 455 |
| Résine de galac. Sur deux produits de sa décomposition ; par Hlasiwetz et Barth. | II. | 55 |
| — de turbith (Sur la) ; par Spirgatis. | I. | 256 |
| Résines. Sur les produits de leur décomposition par la potasse fondante ; par Hlasiwetz et Barth. | II. | 175 |
| Reveil (Notice nécrologique sur) ; par Robinet. | II. | 57 |
| Rubidium et césium. Leur présence dans des roches primitives ; par Laspeyres. | II. | 406 |
| — et vanadium. Leur présence dans le basalte ; par Engelbach. | II. | 406 |
| — et césium. Leur extraction ; par Redtenbacher. | II. | 407 |

S

| | | |
|--|-----|-----|
| Saumure. Son utilisation ; par Whitelan. | II. | 235 |
| Savon. (Sur l'esprit de) ; par Vogel. | II. | 179 |

| | | |
|---|-----|-----|
| Savons. Leur titrage par la méthode volumétrique ; par Pons. . . . | I. | 290 |
| Scammonée (Sur la résine de) ; par Andouard. | I. | 568 |
| Seigle ergoté. Procédé pour reconnaître sa présence dans la farine ; par Jacoby. | II. | 263 |
| Sélénium. Sur ses combinaisons avec le phosphore ; par Hahn. . . | II. | 75 |
| Séné (Analyse des follicules de) ; par Batka. | I. | 156 |
| — Sa falsification par les feuilles de globulaire turbith ; par Lacroix. | I. | 415 |
| Silbermann (Notice biographique sur) ; par Nicklès. | II. | 394 |
| Sirop de quinquina ferrugineux (Rapport sur un) ; par Lefort. . . . | II. | 35 |
| Société des amis des sciences. Séance annuelle. | I. | 450 |
| — de pharmacie. Compte rendu de ses travaux ; par Buignet. . | I. | 6 |
| Solanine des pommes de terre (Sur la) ; par Haaf. | I. | 596 |
| Solutions salines sursaturées. Recherches sur la cause de leur cristallisation ; par Violette. | I. | 436 |
| — — Sur leur cristallisation ; par Gernex | I. | 437 |
| — — Sur la cause de leur cristallisation ; par Violette. | II. | 292 |
| — — Causes d'erreur que présente leur étude ; par Gernex. | II. | 299 |
| — — (Recherches sur les) ; par Jeannel. | II. | 350 |
| Sorgho (Études et expériences sur le) ; par Joulié. | I. | 183 |
| Soude. Sa fabrication au moyen du plâtre et du sel marin ; par Buff et Siemens. | I. | 314 |
| Soufre. (Sur une propriété du) ; par Montier. | I. | 288 |
| Sparadrap à la gomme et à la glycérine ; par Fort. | I. | 418 |
| Sublimé corrosif. Procédé pour reconnaître sa présence dans le calomel ; par Bonnewyn. | II. | 79 |
| Sucre. Son extraction ; par Reynoso. | II. | 254 |
| — de betterave. Difficultés signalées dans sa fabrication ; par Lepay et Cuisinier. | I. | 175 |
| — de palmier (Sur le) ; par de Vry. | I. | 270 |
| Sulfate de chaux. Son action sur la crème de tartre ; par Bussy et Buignet. | I. | 161 |
| — d'indigo. Son emploi dans la décoloration du sucre, par Schaeuffele fils. | II. | 126 |
| — de plomb. Sa solubilité dans l'eau, par Rodwell. | II. | 415 |
| — de potasse neutre (Action de l'acide tartrique sur le), par Bussy et Buignet. | II. | 5 |
| Sulfate de cuivre (Action du gaz de houille sur le) ; par Boettger. . | I. | 595 |
| Sulfures (Nouveau mode de dosage des) ; par Werstraet | I. | 285 |
| Syphilis. Sa transmission par la vaccine. | I. | 506 |
| — constitutionnelle (Sur la syphilisation comme moyen de guérir la) ; par Simpson d'Édimbourg. | II. | 61 |

T

| | | |
|--|-----|-----|
| Tannins (Note sur les); par Fülhel. | I. | 348 |
| Tantale (Sur les métaux du); par Blomstrand. | II. | 343 |
| Teinture d'ambre (Sur la); par Stan. Martin. | I. | 448 |
| — d'arnica prise à hautes doses. Accidents graves. | II. | 61 |
| — d'iode. Empoisonnement causé par son application sur la peau | I. | 232 |
| — contre la destruction des insectes. | II. | 319 |
| Térébenthine (Solution alcaline de) pour le pansement des plaies; par Verner. | II. | 254 |
| Thallium. Sur les éthers chloro et bromométalliques qu'il forme; par Nicklès. | I. | 22 |
| — (Sur les phosphates de); par Lamy. | I. | 451 |
| — (Sur la raie spectrale du); par Nicklès. | II. | 278 |
| — Position à lui donner dans la classification des corps simples par Crookes. | II. | 55 |
| — (Recherches sur le); par Strecker. | II. | 340 |
| Théine (Nouvelle source de). | II. | 418 |
| Toiles vésicantes (Moisissures sur les); par Ménière. | II. | 158 |
| Tournesol (Sur la préparation du); par de Luynes. | I. | 141 |
| Typhus contagieux des bêtes à cornes. Relation de l'épidémie qui a régné en Angleterre; par Bouley. | II. | 332 |
| Tyrosine (Sur une réaction de la); par Meyer. | I. | 155 |

U

| | | |
|--|-----|-----|
| Urine. De ses dépôts urinaires et de ses calculs; par Lionel Beale. Traduit par Ollivier et Bergeron. | II. | 393 |
| — normale. Sur sa fermentation et sur les organismes divers qui sont capables de la provoquer; par Béchamp. | II. | 307 |
| — pathologique. Organismes divers qui s'y trouvent contenus; par Daille. | II. | 450 |

V

| | | |
|---|-----|------------------------|
| Valenciennes. Discours prononcé à ses obsèques; par Gaultier de Claubry. | I. | 459 |
| Valérianate de quinine mélangé d'atropine; par Commaille. | I. | 269 |
| Vauquelin (Souscription pour la statue de). | I. | 66, 147, 226, 301, 465 |
| Verdet. Sur sa production; par Jonas. | II. | 314 |
| Verre-mousseline. Sur sa fabrication; par Poggiale. | II. | 220 |
| — opaque (Sur l'); par Schur. | I. | 78 |

| | | |
|---|-----|-----|
| Viande (Sur l'extrait de); par Liebig. | I. | 156 |
| — fraîche. Sa conservation; par Busch. | I. | 596 |
| Viandes (Sur la conservation des); par Morgan. | II. | 236 |
| Vin ferrugineux (Formule d'un); par Draper et Whitla. | II. | 518 |
| Vins. Influence du plâtrage sur leur composition; par Chancel. . . | I. | 547 |
| Vins plâtrés (Nouvelles observations sur l'acidité des); par Bussy et Buignet. | I. | 551 |
| — (Sur les dépôts qui se forment dans les); par Pasteur. | II. | 40 |
| — Sur la cause qui les fait vieillir; par Béchamp. | II. | 557 |
| Virus vaccino-variolique. Danger de son inoculation; par Chauveau. . | II. | 555 |

X

| | | |
|---|-----|-----|
| Xanthine. Sa présence dans l'urine humaine; par Durr. | II. | 182 |
| Xylène (Sur le); par Beilstein. | I. | 478 |

FIN DU TOME II.

